

# **Dispersionen für den Korrosionsschutz von Aluminium**

## **Synthese, Charakterisierung und Anwendung**

### **Dissertation**

**zur Erlangung des akademischen Grades**

**Doctor rerum naturalium**

**(Dr. rer. nat.)**

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

**Dipl.-Chem. Axel Henke**

geb. am 07. August 1968

Gutachter:

Prof. Dr. Hans-Jürgen Adler

Prof. Dr. Karl Friedrich Arndt

Prof. Dr. Joachim Heitbaum

Eingereicht am: 07. April 2000

Tag der Verteidigung: 27. November 2000

## Danksagung

Für die Überlassung der sehr interessanten Themenstellung und die in allen Fragen freundliche Unterstützung möchte ich mich besonders bei Herrn Prof. Dr. Hans-Jürgen Adler herzlich bedanken.

Mein Dank gilt weiterhin allen Mitarbeitern am BMBF-Verbundprojekt „Entwicklung molekularer Haftvermittler für reaktive Gebrauchsmetalle“.

Besonders bedanken möchte ich mich bei der Chemetall GmbH, die die Durchführung zahlreicher Korrosionsschutztests ermöglichte.

Mein besonderer Dank gilt Frau Eva Hlics für die Durchführung zahlreicher Experimente im Labor.

Für die Durchführung der DSC und TGA-Untersuchungen danke ich Frau Ingrid Poitz. Frau Martina Dziwiencki danke ich für die Messungen am IR-Spektrometer und für die Kontaktwinkelmessungen. Ein herzliches Dankeschön geht an Frau Ellen Kern für die Unterstützung bei der Anfertigung der REM-Aufnahmen. Frau Rosemarie Pinske danke ich für die Anfertigung zahlreicher Elementaranalysen.

Bei Frau Annett Rudolph und Herrn Dr. Dieter Scheller möchte ich mich für die Diskussionsbereitschaft und die Anfertigung der NMR-Spektren bedanken.

Herrn Dr. Axel Mensch möchte ich für die Möglichkeit zur Anfertigung der TEM-Aufnahmen danken. Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Schneider für die Bereitstellung der Quarzmikrowaagenapparatur. Außerdem möchte ich mich bei Frau Helga Hildebrand für die Aufnahme der Auger-e-Maps bedanken.

Meinen lieben Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises Adler danke ich für die stete Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima. Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Iris Mäge, Fr. Dr. Evelin Jähne, Herrn Dipl.-Chem. Carsten Puschke, Herrn Dipl.-Chem. Thomas Kowalik und Herrn Dipl.-Chem. Andrij Pich.

Den Damen und Herren des IPF Dresden e.V. danke ich für die stets nette Zusammenarbeit. Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Bellmann und Frau Dr. Simona Schwarz.

Mein besonderer Dank gilt auch dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Karl Friedrich Arndt für die stets interessanten Diskussionen und Hinweise. Besonders bedanken möchte ich mich bei Frau Meißner und Herrn Dr. Sven Richter.



<b>1 PROBLEM UND ZIELSTELLUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2 LÖSUNGSANSATZ.....</b>	<b>2</b>
2.1 Konzepte.....	4
2.1.1 Haftvermittler auf der Basis von Additionsprodukten.....	4
2.1.2 Haftvermittler durch Funktionalisierung von Mikropartikeln .....	6
<b>3 THEORETISCHER TEIL .....</b>	<b>10</b>
3.1 Polymerdispersionen .....	10
3.1.1 Dispersionen in der Lackindustrie .....	10
3.1.2 Emulsionspolymerisation.....	12
3.1.3 Mikrogele.....	15
3.1.4 Funktionalisierung von Mikropartikeln .....	20
3.2 Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminiumsubstraten .....	24
3.2.1 Korrosionserscheinungen auf Aluminium .....	24
3.2.2 Oberflächenbehandlung von Aluminium.....	28
3.2.3 Chromatierung.....	30
3.2.4 Primer für Aluminium.....	34
3.3 Chromatfreie Oberflächenbehandlung von Aluminium.....	36
3.3.1 Korrosionsinhibitoren für Aluminium.....	36
3.3.2 Chromfreie Verfahren.....	41
3.3.3 Latices für den Korrosionsschutz von Aluminium .....	47
3.4 Organische Schutzschichten auf Aluminiumsubstraten .....	50
3.4.1 Haftung.....	50
3.4.2 Wechselwirkung von Partikeln.....	53
3.5 Charakterisierungsmethoden .....	58
3.5.1 Lichtstreuung.....	58
3.5.2 Dynamische Lichtstreuung - Photonenkorrelationsspektroskopie .....	61
3.5.3 Partikelgrößenanalyse.....	64
3.5.4 Fluß-Feld-Fluß-Fraktionierung.....	66
3.5.5 IR-Spektroskopie in Reflexion .....	69
3.5.6 Rasterelektronenmikroskopie .....	70
3.5.7 Abbildung von Elementverteilungen .....	71

## Inhalt

3.5.8 Partikelladungsdetektor.....	73
3.5.9 Quarzmikrowaagenmessungen.....	74
3.5.10 Beschichtungstests.....	74
<b>4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>76</b>
4.1 Additionsprodukte .....	76
4.1.1 Aufbau der Spacer .....	76
4.1.2 Anbindung der Haftgruppe zum Metall .....	77
4.2 Synthese der Dispersionen –Typ I .....	88
4.2.1 Peroxidzerfall und Syntheseparameter.....	88
4.3 Synthese der Dispersionen Typ II .....	90
4.3.1 Optimierung der Syntheseparameter.....	90
4.3.2 Charakterisierung der Partikelgrößenverteilungen .....	90
4.3.3 Bestimmung der Formfaktoren .....	97
4.3.4 Vergleich von PCS und F-FFF-Messung.....	99
4.3.5 Beeinflussung der Glasktemperatur .....	100
4.4 Untersuchungen zur Dispersionsstabilität.....	104
4.4.1 Stabilität bei Salzzugabe .....	104
4.4.2 Dispersionsstabilität bei verschiedenen pH-Werten .....	105
4.5 Nachweis der Funktionalisierung .....	107
4.5.1 Untersuchungen zur Partikelladung .....	107
4.5.2 Zetapotentialbestimmung .....	111
4.5.3 TEM Untersuchungen.....	112
4.5.4 Auger-e-Map .....	116
4.5.5 NMR-Untersuchungen am Monomer ITC-835 und an Polymerdispersionen .....	119
4.6 Untersuchungen zur Adsorption von Partikeln auf Aluminiumsubstraten.....	122
4.6.1 Kontaktwinkel bei verschiedenen Monomeren .....	122
4.6.2 Zeitabhängige Kontaktwinkelmessungen .....	123
4.6.3 FT-IR-Untersuchungen.....	125
4.6.4 REM-Untersuchungen zur Adsorption .....	131
4.6.5 Oberflächen bei verschiedenen Adsorptionszeiten .....	142
4.6.6 Quarzmikrowaagenmessungen.....	147
4.6.7 F-FFF Adsorption .....	148
4.7 Untersuchungen zur Filmbildung .....	152

## Inhalt

4.7.1 Bewertung der Filmbildung.....	152
4.7.2 Filmstruktur der Polymerdispersionen .....	153
4.8 Untersuchungen zum Korrosionsschutz an unbeschichteten Substraten .....	158
4.8.1 KK-Test mit unterschiedlich funktionalisierten Dispersionen .....	158
4.8.2 KK-Test-Ergebnisse bei unterschiedlichen Gehalten an funktionellen Monomeren .....	159
4.8.3 KK-Test nach verschiedenen Adsorptionszeiten .....	162
4.8.4 KK-Test nach Adsorption und Temperung .....	166
4.8.5 KK-Test an mit ITC-835 Emulsionspolymerisat und Phosphorsäure..... beschichteten Substraten.....	167
4.8.6 KK-Test-Ergebnisse - Einfluß des Festkörpergehaltes.....	169
4.8.7 KK-Test - Einfluß des pH-Wertes bei der Adsorption .....	170
4.9 Untersuchungen zum Korrosionsschutz an beschichteten Substraten .....	172
4.9.1 KK-Test nach NaCl-Aktivierung.....	172
4.9.2 HCl-Test - Einfluß des ITC-Gehaltes.....	174
4.9.3 HCl-Test – Einfluß der Teilchengröße .....	176
4.9.4 HCl-Test - Einfluß des Zusatzes von Phosphorsäure.....	178
4.9.5 HCl-Test – Einfluß der Zusammensetzung.....	179
4.9.6 Freibewitterung nach HCl-Test.....	180
4.9.7 ESS-Test – Einfluß des ITC-835 Anteils und eines Verdickers .....	182
4.9.8 ESS-Test - Einfluß der Funktionalisierung.....	184
4.9.9 Kelvinsondenmessungen .....	186
4.10 Klebversuche .....	189
4.10.1 Klebversuche mit Klebstoffen – System I .....	189
4.10.2 Klebversuche mit Klebstoffen – System II .....	193
4.11 Funktionalisierte Partikel in Netzwerken .....	198
4.11.1 Funktionalisierte Partikel in Netzwerken.....	198
<b>5 EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>201</b>
5.1 Synthese der Additionsverbindungen .....	201
5.2 Synthese der Polymerdispersionen .....	201
5.2.1 Herstellung der Dispersionen des Typ I.....	201
5.2.2 Herstellung der Dispersionen des Typ II.....	202
5.3 Aluminiumsubstrate .....	209
5.4 Vorbehandlung der Substrate .....	210

## Inhalt

5.5 Beschichtung der Substrate .....	211
5.6 Elementaranalyse .....	211
5.7 Kontaktwinkelmessungen .....	211
5.8 Bestimmung der Festkörpergehalte und der Glasktemperaturen .....	212
5.9 REM-Aufnahmen .....	212
5.10 TEM .....	212
5.11 NMR-Untersuchungen .....	212
5.11.1 Zetasizer.....	213
5.11.2 F-FFF und UV-Detektor.....	213
5.11.3 statische Lichtstreuung.....	213
5.12 Korrosionsschutztests.....	213
5.12.1 KK-Test .....	213
5.12.2 HCl-Test .....	214
5.12.3 ESS-Test.....	214
5.13 Kelvinsonde .....	214
5.14 Quarzmikrowaagenmessungen .....	214
5.15 Klebtest.....	215
5.16 Herstellung der Netzwerke für Quellungsmessungen .....	216
<b>6 ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>218</b>
<b>7 AUSBLICK .....</b>	<b>221</b>
<b>8 LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>223</b>

## Anhang

Erklärung

### 1 Problem und Zielstellung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung, Charakterisierung und Anwendung von Polymerdispersionen für den Korrosionsschutz von Aluminium.

Die bearbeitete Problemstellung ergab sich unmittelbar aus Fragestellungen des BMBF-Verbundprojektes „Polymere Haftvermittler für reaktive Gebrauchsmetalle“ und im Rahmen des Teilprojektes „A1-reaktive Dispersionen“ des SFB 287 „Reaktive Polymere in nichthomogenen Systemen, in Schmelzen und an Grenzflächen“ an der Technischen Universität Dresden.

Aluminium wird heute in zunehmendem Maße als Konstruktionswerkstoff im Automobilbau, der Luft- und Raumfahrttechnik, im Waggonbau und im Bausektor eingesetzt. Mit dem Einsatz von Aluminiumlegierungen läßt sich eine breite Palette an Eigenschaften wie z.B. Härte und Elastizität abdecken. Besonders das geringe Eigengewicht bei guter Stabilität und Bearbeitbarkeit machen Aluminium und seine Legierungen als Werkstoffe interessant. Nachteilig wirkt sich die ungenügende Korrosionsbeständigkeit des Metalls unter Umwelteinflüssen aus. Zur Verbesserung des Korrosionsschutzes werden in der Technik die verschiedensten Chromatier- und Phosphatierv Verfahren angewandt. Die dabei eingesetzten Chromverbindungen sind aus toxikologischer und ökologischer Sicht bedenklich. Deshalb werden Alternativverfahren gesucht, die auf den Einsatz von Chromverbindungen verzichten. Diese Verfahren sollen technologisch einfach und toxikologisch unbedenklich arbeiten.

Im BMBF-Verbundprojekt „Entwicklung molekularer Haftvermittler für reaktive Gebrauchsmetalle“, das 1998 abgeschlossen worden war, wurden self-assembling-fähige Moleküle mit Phosphat- und Phosphonsäuregruppen erfolgreich getestet.

In der vorliegenden Arbeit sollen funktionalisierte Mikropartikel hergestellt werden. Dazu sind verschiedene wäßrige Polymerdispersionen zu synthetisieren. Diese enthalten vorzugsweise mit Phosphatgruppen versehene Partikel. Die Dispersionen sollen charakterisiert und hinsichtlich ihrer Eignung für den Korrosionsschutz von Aluminium getestet werden.

Durch einfaches Tauchen von Aluminiumsubstraten in die Dispersionen werden die Partikel hilfsenergiefrei auf der Oberfläche abgeschieden. Dadurch soll ein sehr guter Korrosionsschutz auf der blanken Metalloberfläche und unter Lack erreicht werden.

## 2 Lösungsansatz

Im Vordergrund der Überlegungen steht, daß die herzustellenden Systeme auch im technischen Maßstab herstellbar sind und einer lacktechnischen Anwendung nahe stehen.

Ausgangspunkt der Arbeit waren Vorstellungen über die Struktur des Verbundes Lack-Haftvermittler-Metalloberfläche speziell für self-assembly-fähige Moleküle (SAM).

Zunächst wird das Konzept etwas erweitert und an die Moleküle die Forderung gestellt, daß sie über einen Polymeren/Oligomeren-Spacer getrennt jeweils eine lackreaktive und eine reaktive Gruppe hin zum Metall besitzen. Prinzipiell geeignet sollten Strukturen entsprechend Abbildung 2.1 sein.

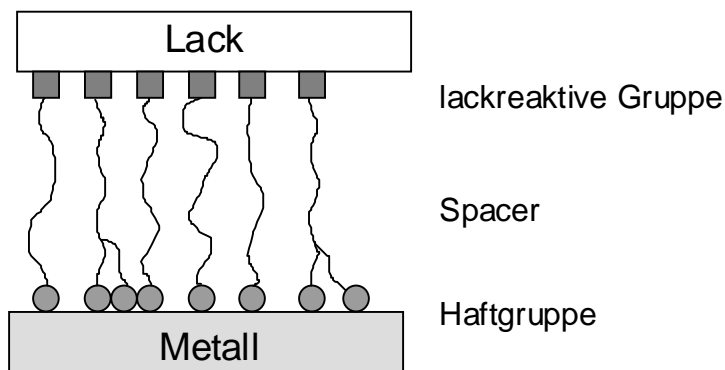


Abbildung 2.1 Modellvorstellung des Verbundes Lack-Haftvermittler-Metall

Der Spacer soll nicht nur aus Alkylketten bestehen. Vielmehr wird der Einbau von Oligo- und Polymeren angestrebt. Damit ist die Spacerlänge variabel und die Wasserlöslichkeit der Verbindung beeinflussbar.

Die Haftgruppe und die funktionelle lackreaktive Gruppe soll nachträglich an verschiedene Spacer über eine Additionsreaktion einführbar sein.

Der Spacer kann, wie in Abbildung 2.1 angedeutet, auch mehrere Haftgruppen enthalten.

Eine Erweiterung des Konzeptes ist die Einführung von Teilchen mit funktionellen Gruppen auf der Oberfläche. Diese sollten durch einfaches Tauchen oder aufrakeln auf der Metalloberfläche applizierbar sein. In Abbildung 2.2 ist die Modellvorstellung dieses Konzeptes verdeutlicht.

## Lösungsansatz

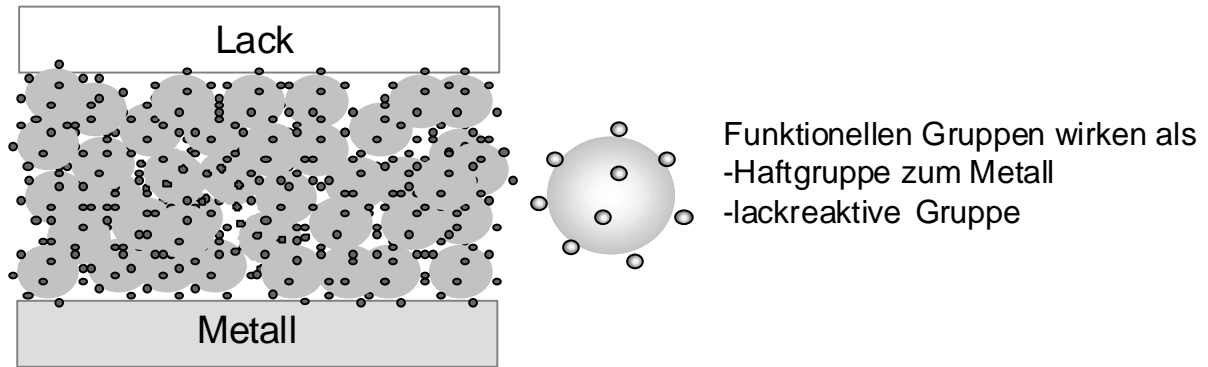


Abbildung 2.2 Modellvorstellung des Verbundes Lack-Mikropartikel-Metall

Die Größenordnung der Teilchen sollte im Bereich von 30 bis 200 nm liegen. Die Teilchen müssen formstabil und somit vernetzt sein. Damit ist gewährleistet, daß die funktionellen Gruppen fest auf der Teilchenoberfläche lokalisiert sind. Die Synthese dieser Partikel sollte variabel in Bezug auf Teilchengröße, Zusammensetzung und der Wahl der funktionellen Gruppen sein.

Geeignet sind dafür Mikrogeldispersionen, da sich diese sehr variabel über Emulsionspolymerisationen herstellen lassen.

## Additionsverbindungen

### 2.1 Konzepte

#### 2.1.1 Haftvermittler auf der Basis von Additionsprodukten

In Anlehnung an Arbeiten von Schöps<sup>1</sup> können Haftvermittler auf der Basis von Additionsprodukten hergestellt werden. Für die Additionsreaktion kann die Umsetzung von Isocyanaten mit alkoholischen Gruppen ausgenutzt und Strukturen entsprechend Abb. 2.1.1.1 synthetisiert werden.

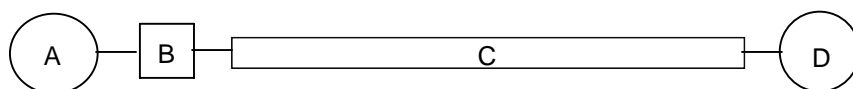


Abb. 2.1.1.1 Aufbau eines Haftvermittlers auf der Basis von Additionsprodukten

Eine Haftgruppe (A) wird über eine Kupplungskomponente (B) an ein Stäbchen (C) mit endständiger Haftgruppe zum Lack (D) verbunden. Durch diese Art der Verknüpfung sollte es möglich sein, ein Polymer als stäbchenförmige Komponente einzubauen. Über das Polymer kann die Kettenlänge und die Zusammensetzung des Spacers variiert werden.

Für die Synthese dieser Strukturen soll die unterschiedliche Reaktivität primärer und sekundärer Isocyanat-Gruppen ausgenutzt werden<sup>2,3</sup>. Als Kupplungskomponente (B) wird das cycloaliphatische Isophorondiisocyanat (IPDI) verwendet.

Die Haftgruppe wird in einem ersten Reaktionsschritt in Form einer Hydroxyalkylphosphonsäure an eine Isocyanat-Gruppe addiert. Die verbleibende Isocyanat-Gruppe mit der niedrigeren Reaktivität kann danach mit einer endständigen Hydroxy-Gruppe eines Polymers umgesetzt werden.

Als Polymere kommen Polyethylenglycole<sup>4</sup> verschiedener Kettenlänge und Polyether-1,3-diolsulfonate in Frage.

In Tabelle 2.1.1.1 ist eine Zusammenstellung einiger für die oben beschriebenen Synthesen geeigneter Verbindungen gegeben.

Die Applikation der Haftvermittler auf Aluminiumsubstrate kann aus wässriger Lösung bzw. nach Dispergierung als Sekundärdispersion durch Tauchen erfolgen.



## Additionsverbindungen

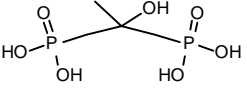
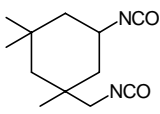
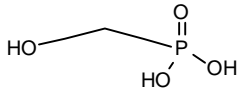
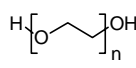
Ankergruppe <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; width: 40px; height: 40px; display: flex; align-items: center; justify-content: center; margin: 0 auto;">A</div>	Kupplungskomponente <div style="border: 1px solid black; width: 40px; height: 40px; display: flex; align-items: center; justify-content: center; margin: 0 auto;">B</div>	Spacer <div style="border: 1px solid black; width: 100px; height: 20px; display: flex; align-items: center; justify-content: center; margin: 0 auto;">C</div>	Lack-Anbindungs-Gruppe <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; width: 40px; height: 40px; display: flex; align-items: center; justify-content: center; margin: 0 auto;">D</div>
 Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	 Isophorondiisocyanat <b>IPDI</b>	Polyetherdiolsulfonate	$\text{—SO}_3^-$ Sulfonsäure
 Hydroxymethanphosphonsäure		 Polyethylenglycole verschiedener Kettenlängen	$\text{—OH}$ Hydroxy-Gruppe

Tabelle 2.1.1.1 Verbindungen für die Synthese von Haftvermittlern auf Basis von Additionsprodukten

## 2.1.2 Haftvermittler durch Funktionalisierung von Mikropartikeln

Für die Synthese von funktionalisierten Mikropartikeln werden zwei Wege erprobt, so daß die Dispersionen nach Typ I und II unterschieden werden.

### *Synthese Dispersionen Typ I:*

Zunächst wird in einer Co-Emulsionspolymerisation ein vernetzter Latex hergestellt. Dieser besteht aus Styrol (St), 5-tert.-Butylperoxy-5-methyl-hex-1-en-3-yn (Pm) und Divinylbenzol (DVB) als Vernetzer. Als Initiator dient Ammoniumperoxidisulfat<sup>5</sup> (APDS). Als Tensid wird Natriumdodecylsulfat (SDS) verwendet. Das peroxidhaltige Monomer besitzt folgende Struktur:

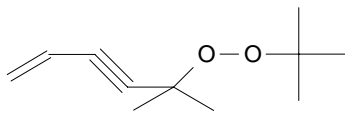


Abb. 2.1.2.1 Struktur des verwendeten 5-tert.-Butylperoxy-5-methyl-hex-1-en-3-yn (Pm)

Die Peroxi-Gruppe soll nach Voronov<sup>6</sup> bei Temperaturerhöhung langsam unter Radikalbildung zerfallen. Die gebildeten Radikale können weitere Polymerisationsschritte starten. Deshalb wird der gebildete Latex in einem zweiten Schritt bei erhöhter Temperatur im Autoklaven mit dem zur Funktionalisierung notwendigen radikalisch polymerisierbaren Monomer umgesetzt. Der gesamte Syntheseweg ist in Abb. 2.1.2.2 schematisch wiedergegeben.

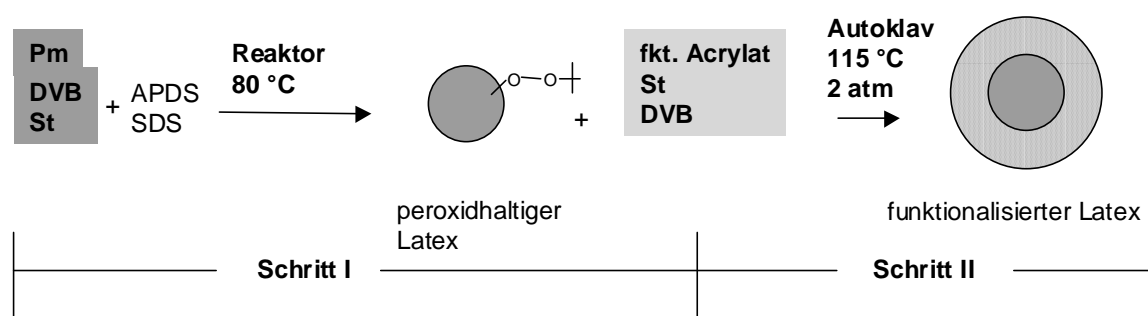


Abb. 2.1.2.2 Syntheseweg für Dispersionen des Typs I

Für die Funktionalisierung wird Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), 2-Methacryloyloxyethyl-phosphat/Bis-2-methacryloyloxyethyl-phosphat (ITC-835) und Vinylphosphonsäure (VPS) eingesetzt.

## Synthese Dispersionen Typ II:

Die Synthese erfolgt wiederum in zwei Stufen. Der Einbau verschiedener Monomeren zur Funktionalisierung wird über ein Dosierregime realisiert.

Zunächst werden Partikel aus St, BA und DVB als Vernetzer aufgebaut. Initiator ist APDS. Als Tensid wird SDS verwendet.

Das bei der Synthese verwendete n-Butylacrylat zeigt von sich aus die Tendenz zu intramolekularer Vernetzung. Für die Vernetzung wird die intermolekulare Kettenübertragungsreaktion zum tertiären C-Atom im n-Butylacrylat verantwortlich gemacht. Die Vernetzungsreaktion läuft dabei nach folgendem Schema in Abb. 2.1.2.3 ab.

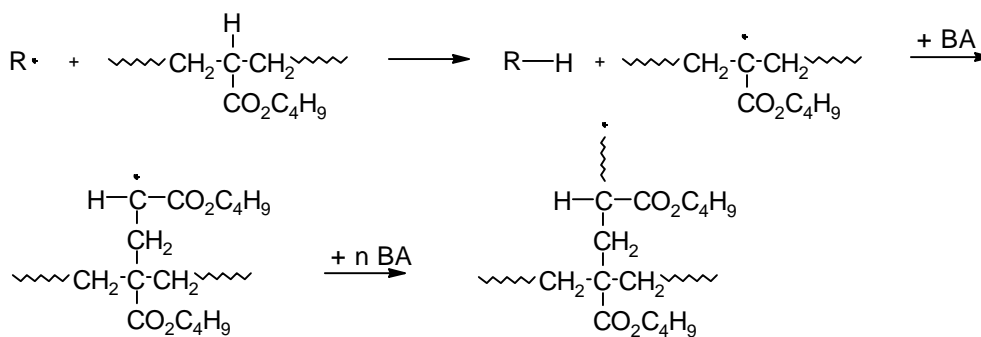


Abb. 2.1.2.3 Vernetzungsreaktion von n-Butylacrylat

Der Zusatz von Divinylbenzol als Vernetzer wäre demnach bei der Verwendung von n-Butylacrylat nicht erforderlich. Erste Versuche zeigten aber, daß der Divinylbenzolzusatz stabilere Dispersionen lieferte. Deshalb wurde bei den Reaktionsansätzen der Vernetzer zugegeben.

Für die Basiszusammensetzung im ersten Reaktionsschritt wurden n-Butylacrylat (BA) und Styrol (St) vernetzt mit Divinylbenzol (DVB) ausgewählt, da diese Dispersionen einer lacktechnischen Anwendung sehr nahe stehen (siehe Kapitel 3.1.1). Vom BA/St System ist bekannt, daß die beiden Monomere copolymerisieren. Speziell für die Bulk-, Mikroemulsions- und Emulsionscopolymerisation wurden die Copolymerisationsparameter zum Vergleich bestimmt. In Tabelle 2.1.2.1 sind die erhaltenen Werte wiedergegeben.

Anhand der Copolymerisationsparameter läßt sich wegen  $r_1 < 1$ ,  $r_2 < 1$  und somit  $r_1 r_2 < 1$  eine nicht ideale Copolymerisation erwarten. Wegen  $k_{\text{St,St}} < k_{\text{St,BA}}$  und  $k_{\text{BA,BA}} < k_{\text{BA,St}}$  ist der Copolymerisations- gegenüber dem Homopolymerisationsschritt begünstigt.

## Mikropartikel

Methode	Bulk		Emulsion		Mikroemulsion	
	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$
YBR <sup>7</sup>	0,77	0,14	0,64	0,10	0,57	0,21
Kelen-Tudôs <sup>8</sup>	0,79	0,15	0,65	0,10	0,58	0,22
Tidwell-Mortimer <sup>9</sup>	0,79	0,15	0,66	0,12	0,57	0,21

Tabelle 2.1.2.1 Vergleich der Copolymerisationsparameter von St und BA bei verschiedenen Polymerisationsverfahren (Werte aus Umsätzen bis 10% berechnet)

Die Gefahr der Bildung von phasenseparierten Partikeln sollte kaum bestehen. So wird von Okubo et al.<sup>10</sup> und Min et al.<sup>11</sup> die Synthese von phasenseparierten Core-Shell-Partikeln eher als schwierig beschrieben. Nur für größere Partikel mit 2-6  $\mu\text{m}$  konnte eine derartige Struktur erhalten und im TEM nachgewiesen<sup>12</sup> werden.

Bei 90% Umsatz im ersten Reaktionsschritt wird begonnen, ein Gemisch der Monomere St/BA und einem funktionalisierten, radikalisch polymerisierbaren Monomer zuzugeben. Damit sollte erreicht werden, daß sich diese Monomere vorzugsweise in der äußeren Schicht der bereits gebildeten Teilchen anreichern. Der Syntheseweg ist in Abb. 2.1.2.4 illustriert.

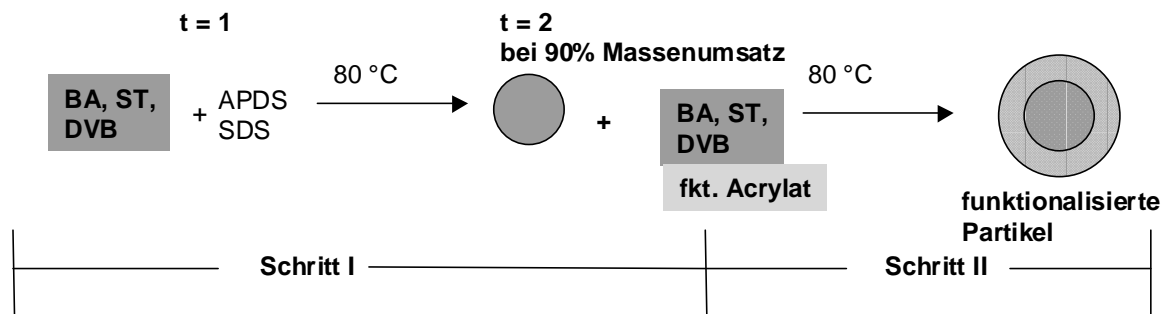


Abb. 2.1.2.4 Syntheseweg für Dispersionen des Typs II

Als funktionelle Monomere wurden die in Tabelle 2.1.2.2 aufgeführten Substanzen eingesetzt.

## Mikropartikel

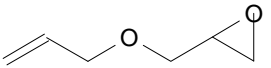
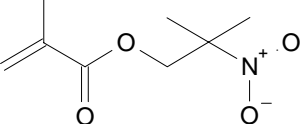
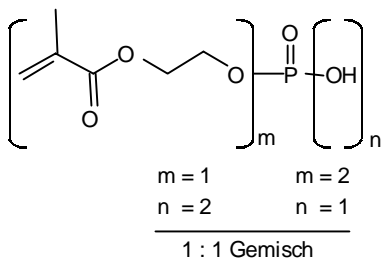
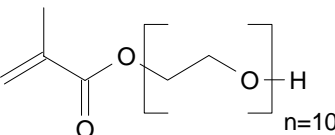
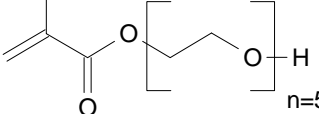
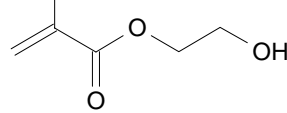
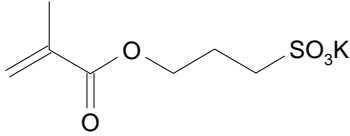
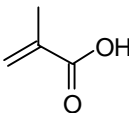
Monomer	Formel	Abkürzung
Allylglycidylether		AGE
Methacrylsäure-2-methyl-2-nitropropylester		M2MNP
2-Methacryloyloxyethyl-phosphat/Bis-2-methacryloyloxyethyl-phosphat		ITC-835 bzw. EMP (Produkte aus unterschiedlichen Chargen)
Polyethylenglycol-methacrylat n=10		PEMA10
Polyethylenglycolmethacrylat n=5		PEMA5
Hydroxyethylmethacrylat		HEMA
Methacrylsäure-3-sulfopropylester-Kaliumsalz		ACRS
Methacrylsäure		MAAc

Tabelle 2.1.2.2 Für die Funktionalisierung der Dispersionen des Typs II eingesetzte Monomere

## 3 Theoretischer Teil

### 3.1 Polymerdispersionen

#### 3.1.1 Dispersionen in der Lackindustrie

Polymere können in wäßrigen Systemen echt gelöst (molekulardispers) oder in gröber dispersen Zuständen vorliegen.

Je nach dispersem Zustand eines Systems können verschiedene Typen von Dispersionen unterschieden werden. Tabelle 3.1.1.1 soll einen Überblick geben.

System (disperser Zustand)	Erscheinung	Teilchenart	Teilchengröße [nm]	molare Masse für Polymere [g/mol]
Lösung	Klar	gelöstes Molekül	<10	< 20 000
Kolloidale Sekundär- dispersion	fast klar, opaleszierend	Knäuel aus zahlreichen Molekülen,	<100	< 100 000
Emulsion (bzw. Suspension)	fast klar bis milchig trüb	Tröpfchen bzw. Körnchen	>100	< 20 000 (bzw. < 50 000)
Primärdispersion (Kunststoff- dispersionen)	mäßig trüb bis milchig	nahezu kugelförmige Polymerisat- teilchen	50 bis 5 000	> 100 000

Tabelle 3.1.1.1 Überblick disperser Zustände

Der für technische Anwendungen wichtigste dispergierte Zustand ist die Primärdispersion. Diese Dispersionen werden hauptsächlich über Emulsionspolymerisation hergestellt. Die Dispersionsteilchen liegen als sogenannte Latexteilchen fein verteilt in der wäßrigen Phase vor. Zur Stabilisierung werden Tenside und eventuell zusätzliche Schutzkolloide zugegeben.

Eine weitere aus anwendungstechnischer Sicht wichtige Gruppe stellen die Sekundärdispersionen dar. Die Dispersionen entstehen nicht unmittelbar beim Herstellungsprozeß. Diese werden erst durch einen Dispergierprozeß hergestellt. Für die Dispergierung können die unterschiedlichsten mechanischen Verfahren angewandt<sup>13</sup> werden.

Außerdem sind Verfahren bekannt, bei denen das Polymer in einem organischen Lösungsmittel aufgelöst und anschließend in die wäßrige Phase eingetragen wird. Auf diesem Prinzip beruht z.B. das Acetonverfahren.

## Polymerdispersionen

Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß in der organischen Phase Verknüpfungsreaktionen von Komponenten die empfindlich gegen Wasser reagieren durchgeführt werden können. So lassen sich Polyurethane mit ionischen Strukturelementen herstellen. Beim Eintrag in die wäßrige Phase wird die ionische Gruppe neutralisiert. Die hydrophoben Segmente knäulen sich zusammen, während sich die ionischen Gruppen zur Wasserphase orientieren. Dadurch werden Teilchen gebildet, die sich ohne zusätzlichen Emulgator stabilisieren.

Der umgekehrte Prozeß, die Überführung von festen Teilchen aus einer wäßrigen Dispersion in die organische Phase, wird in der Literatur als Flush-Prozeß beschrieben.

Für die Beschichtung von metallischen Substraten haben einige Kunststoffdispersionen besondere Verbreitung gefunden. Für lacktechnische Anwendungen haben folgende wäßrige Dispersionstypen Bedeutung erlangt:

- Styrol-Butadien-Copolymerisate
- Vinylacetat-Copolymerisate
- Reinacrylat-Copolymerisate (Reinacrylate)
- Styrol-Acrylat-Copolymerisate (Styrolacrylate)
- Polyurethan-Dispersionen

Die genannten Polymerdispersionen besitzen charakteristische Eigenschaften, die kurz dargelegt werden sollen.

*Styrol-Butadien-Copolymerisate* enthalten meist 35 bis 40 % Butadien und sind mit Carboxyl-Gruppen modifiziert. Sie sind alkalibeständig und hydrophil. Verbleibende Doppelbindungen des Butadiens ermöglichen die oxidative Trocknung. Anwendungsgebiete sind Grundierungen, Korrosionsschutzfarben, und Steinschlagschutz-Beschichtungen. Wegen der Vergilbungsneigung sind die Anstriche nicht für die Anwendung im Außenbereich geeignet.

*Die Vinylacetat-Copolymerisate* bestehen aus Vinylestern der höheren Carbonsäuren, Acrylaten, Maleinaten und Ethylen als Copolymerkomponenten. Die Beschichtungen zeigen hohe Elastizität, Wetter- und Wasserbeständigkeit. Die Applikationsmöglichkeiten sind breit gefächert, häufig werden diese Dispersionen in Kunstharzputzen eingesetzt.

## Polymerdispersionen

*Reinacrylat-Copolymerisate* zeigen hervorragende Glanzhaltung, Vergilbungsbeständigkeit, gute Flexibilität und gute Verseifungsresistenz. Das Anwendungsgebiet erstreckt sich vom Automobildecklack bis in den Sektor hochwertiger Bautenanstriche. Die Dispersionen besitzen die breitesten Anwendungsfelder, sind dafür aber recht teuer.

*Styrol-Acrylat-Copolymerisate* sind den Reinacrylatdispersionen hinsichtlich der Alkali- und Hydrolysebeständigkeit überlegen. Die Lichtehtheit und Flexibilität sind jedoch etwas geringer. Die Dispersionen sind in vielen Fällen als Ersatz von Reinacrylatdispersionen geeignet.

Als Sekundärdispersionen haben sich besonders *Polyurethan-Dispersionen* (PUR-Dispersionen) durchgesetzt. Die Verwendung von PUR-Dispersionen als Basislack in der Automobilindustrie stellt einen relativ jungen Anwendungszweig dar. PUR-Dispersionen werden als Ein-Komponenten (1 K) und Zwei-Komponenten-Systeme (2 K) angeboten. Diese besitzen z.B. durch Acylierung ein sehr breites Eigenschaftsprofil. Die gebildeten Überzüge sind mechanisch sehr stabil und besonders wasserbeständig. Der sehr guten Beständigkeit und Verarbeitbarkeit steht jedoch ein hoher Preis gegenüber.

### 3.1.2 Emulsionspolymerisation

Polymerisationsverfahren in disperser Phase sind technisch und wirtschaftlich außerordentlich interessant. Die damit hergestellten Polymerdispersionen besitzen ein sehr breites Anwendungsspektrum für Beschichtungs- und Klebapplikationen. Außerdem können die Polymere pulverförmig durch Sprüh- oder Gefriertrocknung gewonnen werden. Damit entfallen energieintensive Zerkleinerungsverfahren.

Die qualitative Beschreibung der Emulsionspolymerisation ist Gegenstand zahlreicher Artikel. Dennoch existieren teilweise widersprüchliche Auffassungen über die dabei ablaufenden Prozesse. Prinzipiell werden drei Vorstellungen vertreten:

Ein Monomer wird in einer wässrigen Tensidlösung dispergiert. Es sind aber auch andere grenzflächenaktiver Verbindungen, wie z.B. Polyvinylalkohol (PVA), denkbar. Die grenzflächenaktive Verbindung hat zunächst die Aufgabe, für einen großen Verteilungsgrad der Monomeren zu sorgen. Damit wird eine große Grenzfläche und eine schnelle Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes zwischen Monomertropfen und gelöstem Monomer erreicht. Die Polymerisation wird durch einen



## Emulsionspolymerisation

wasserlöslichen Initiator gestartet. Aus dem gelösten Monomer werden Monomerradikale gebildet. Die Kettenübertragung erfolgt an andere gelöste Monomere. Diese werden aus den Monomertröpfchen nachgeliefert. Durch das Kettenwachstum werden Teilchen gebildet und durch die grenzflächenaktive Verbindung stabilisiert. Im Zusammenhang mit diesem Mechanismus wird oft von homogener Nucleierung gesprochen.

Eine andere Vorstellung beruht auf dem Prinzip der spontanen Dispergierung. Als Dispergator und Stabilisator wird eine wasser- und öllösliche grenzflächenaktive Verbindung mit den Monomeren gemischt. Diese Mischung wird zur initiatorhaltigen wäßrigen Phase gegeben, so daß sich spontan Ultramikrotröpfchen bilden. Da es sich um sehr kleine Teilchen handelt, besitzen diese einen hohen Überschuß an freier Energie, so daß in ihnen die Polymerisation mit hoher Geschwindigkeit ablaufen kann.

Ein weiterer Mechanismus besteht darin, daß bei Tensidkonzentrationen oberhalb der kritischen Micellbildungskonzentration (cmc) Monomere in den Micellen solubilisiert werden. Ein in der wäßrigen Phase gebildetes Initiatorradikal dringt dann in die Micelle ein und startet die Reaktion. Die Zahl der Micellen ist im Vergleich zur Anzahl der Monomertröpfchen sehr groß. Damit ist gewährleistet, daß die Radikale viel häufiger auf eine Micelle als auf ein Monomertröpfchen treffen. Die Reaktion läuft vorrangig in den Micellen ab. Trifft ein zweites Radikal auf eine Micelle mit einem bereits vorhandenen Radikal, wird die Polymerisation durch Radikalkombination unterbrochen.

Bisher sind die Verhältnisse am besten für die Emulsionspolymerisation von Styrol untersucht. Allgemein akzeptiert sind die Arbeiten von Harkins<sup>14,15</sup>, Hearn<sup>16</sup>, Smith und Ewart<sup>17</sup>. Die mathematische Beschreibung des Systems in der Teilchenbildungsphase wird in der Literatur als HUFT-Theorie<sup>18</sup> beschrieben. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse können zumindest qualitativ auf andere Polymerisationssysteme übertragen werden.

Bei der Synthese von Mikrogelen durch Emulsionspolymerisation ist zu beachten, daß sich der Mechanismus wegen der Vernetzungsreaktion von der klassischen Theorie unterscheiden kann. So begründet Funke<sup>19</sup> eine Abweichung von dem Modell mit dem TROMMSDORFF-NORRISH oder Geleffekt.

## Emulsionspolymerisation

Der Einsatz eines Emulgators wird meist als Notwendigkeit für die Durchführung einer Emulsionspolymerisation angesehen. Dieser ist jedoch nicht zwingend erforderlich. So wird von Clarke und Vincent<sup>20</sup> die wäßrige Emulsionspolymerisation von St und DVB ohne Tensid als Stabilisator beschrieben. Die Stabilisierung der Polymerisate erfolgt durch den Einbau von Initiatorbruchstücken der 4,4'-Azobis-4-cyanovaleriansäure. Von Pelton wird eine tensidfreie Methode zur Polymerisation von N-Isopropylacrylamid mit N,N'-Methylenbisacrylamid beschrieben.

Die Reaktionsführung läßt sich durch folgende Faktoren beeinflussen.

- *Temperatur*
- *Initiator-/Initiatorkonzentration*
- *Tensid<sup>21</sup> /Tensidgehalt*
- *Dosiergeschwindigkeiten der Monomeren*
- *Vernetzeranteil*
- *Festkörperanteil*
- *Verträglichkeit von Monomeren und/oder Polymeren bei der Copolymerisation<sup>22,23</sup>*

Allgemein werden bei höheren Tensidkonzentrationen kleinere Teilchen erhalten. Die Dosiergeschwindigkeit hat Einfluß auf die entstehenden Molmassen und Morphologien der Teilchen.

Bei zu hohen Vernetzeranteilen besteht die Gefahr, daß es zu Vernetzungen zwischen Partikeln und somit zur Bildung instabiler Dispersionen kommt.

## 3.1.3 Mikrogele

Synthetische oder natürlich vorkommende Polymermaterialien begegnen uns im täglichen Leben in den verschiedensten Formen. Eine sehr einfache Einteilung der Erscheinungsformen ist die Unterteilung in lineare und verzweigte Makromoleküle, Mikrogele und makroskopische Netzwerke.

Dabei kommt dem Begriff Mikrogel besondere Bedeutung zu, da sich dieser zwischen verzweigte und makroskopisch vernetzte Systeme einordnet.

Zur Abgrenzung von makroskopischen Netzwerken werden von Funke<sup>24</sup> Mikrogele als intramolekular vernetzte Polymerpartikel in einer Größenordnung von etwa 5-100 nm angesehen. Charakteristisch für diese Teilchen ist ihre dauerhafte Form und Oberfläche. Mit zunehmender Zahl der Synthesen und Untersuchungen an kleinen vernetzten Partikeln wird in der Literatur allgemein ein Größenbereich von 5 nm bis 1 µm als Größenordnung für Mikrogele akzeptiert.

Ein chemisch vernetztes Mikrogelteilchen repräsentiert im Idealfall ein einziges Polymermolekül. Dieses besitzt wegen der intramolekularen Vernetzung eine sehr hohe Molmasse. Für ein Teilchen mit der Dichte 1 g/cm<sup>3</sup> und einem Teilchendurchmesser von 50 nm ergibt sich eine Molmasse von rund 40 t/mol. Die intramolekulare Vernetzung kann verschiedene Formen aufweisen.

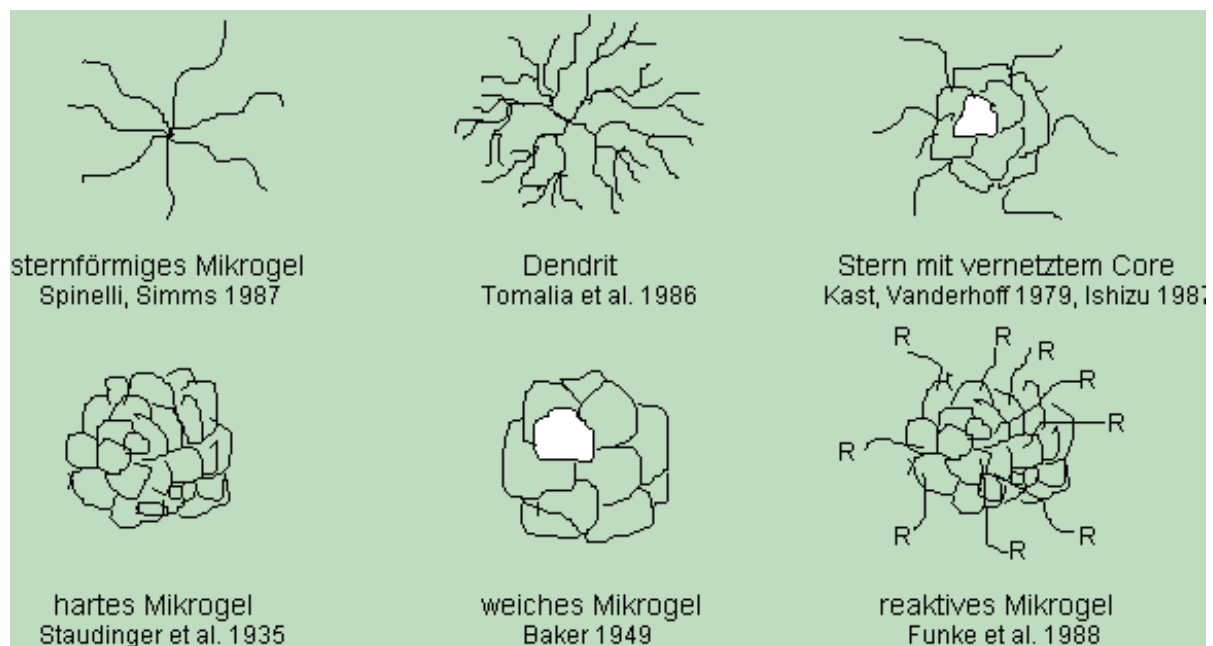


Abb. 3.1.3.1 verschiedene Mikrogelstrukturen

## Mikrogele

Dabei handelt es sich meist um chemische Vernetzungen. Jedoch können auch durch Nebenvalenzbindungen intramolekular vernetzte Polymere als Mikrogele aufgefaßt werden<sup>25</sup>. Demnach stellen auch alle unvollständig solvatisierten Polymerknäule Mikrogele dar. Die intramolekulare Vernetzung ist physikalisch durch Verschlaufungen gegeben. Gleichfalls können Proteine, welche über H-Brücken und Disulfid-Brücken vernetzt sind, als Mikrogele aufgefaßt werden.

Auch Sternpolymere bzw. Dendrite lassen sich als Mikrogele in diesem Sinne auffassen. Obwohl nur ein echter chemischer Vernetzungspunkt vorliegt, können die "Arme" untereinander verschlaucht und somit physikalisch vernetzt sein.

In Abb. 3.1.3.1 sind einige Strukturen von Mikrogelen aufgezeigt. Neben den dargestellten Strukturen, die von homogen aufgebauten Partikeln ausgehen, können Mikrogele auch als komplexere Gebilde auftreten. Dazu gehören z.B. sogenannte Core-Shell-Strukturen. Diese und andere Erscheinungsformen werden von Antonietti<sup>26</sup> ausführlicher beschrieben.

Die Verwendung des Begriffs Mikrogel wird in der Literatur nicht konsequent angewandt. So wird in der Patentliteratur häufig von polymeren Mikropartikeln gesprochen<sup>27</sup>. Andere Autoren sprechen von Latexpartikeln<sup>28,29</sup>. Die verwendeten Begriffe werden meist dazu genutzt, um die Größenordnung der Partikel zu beschreiben. Das Kriterium der Vernetzung ist im Einzelfall zu überprüfen.

In Abb. 3.1.3.2 ist die Größenordnung von Mikrogelen im Vergleich mit anderen kleinen Teilchen gezeigt:

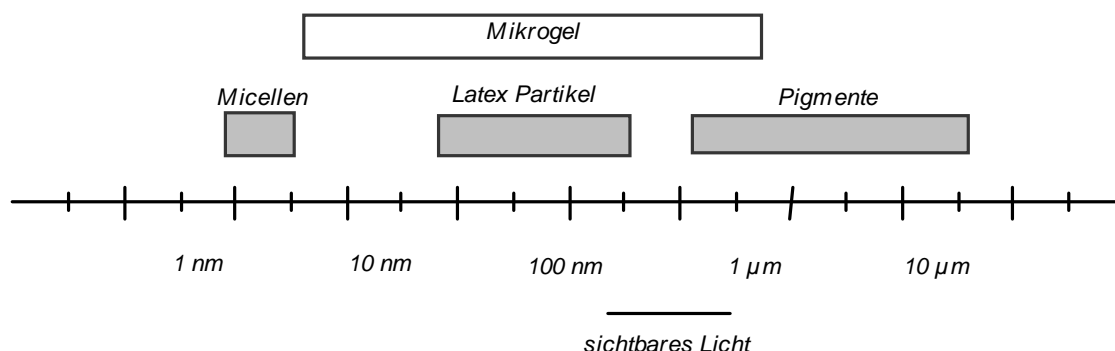


Abb. 3.1.3.2 Größenordnung von Mikrogelen im Vergleich mit anderen kleinen Teilchen

## Mikrogele

Aus der Abbildung geht hervor, daß Mikrogele relativ klein gegenüber der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes sind. Dadurch sind diese in der Lage Licht zu streuen.

Für die Winkelabhängigkeit der Streuintensität kleiner Teilchen  $I(\vartheta)$  fand Rayleigh folgenden Zusammenhang<sup>30</sup>:

$$I(\vartheta) = I_0 \frac{2 * \pi^2}{N * \lambda^4} (n^2(\lambda) - 1)^2 * (1 + \cos(\vartheta))^2 \quad \text{Gl. 1}$$

Die  $1/\lambda^4$ -Abhängigkeit der Streuintensität hat zur Folge, daß eine Mikrogeldispersion blaues Licht viel stärker streut als rotes Licht.

Blickt der Beobachter von vorn durch eine Mikrogeldispersion, erscheint diese gelblich bis rot. Von der Seite betrachtet erscheint diese blau. Durch die Streueffekte zeigen Mikrogeldispersionen eine charakteristische blaue Opaleszenz.

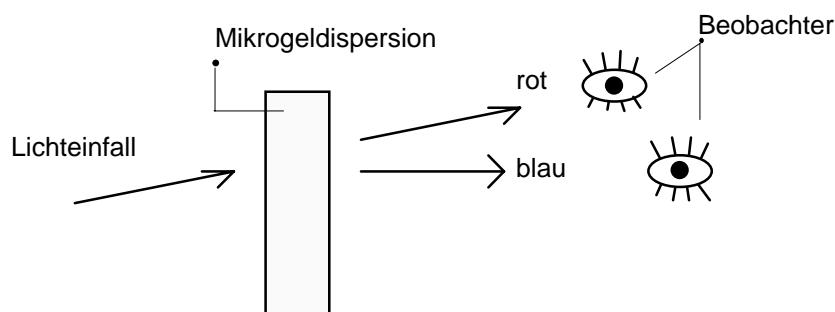


Abb. 3.1.3.3 Lichtstreuung an Mikrogeldispersionen

Für den Synthesechemiker ist das Auftreten der Opaleszenz meist ein guter Hinweis auf die Größenordnung und Stabilität der gebildeten Partikel bei der Emulsionspolymerisation.

Die Herstellung von Mikrogelen erfolgt in den meisten Fällen durch radikalische Polymerisation. Dabei wird sowohl in wäßrigen und nichtwäßrigen Systemen gearbeitet. Folgende Verfahren sind zur Herstellung von Mikrogelen besonders geeignet:

- Polymerisation in stark verdünnten Systemen
- NAD (non aqueous dispersion)-Systeme
- Emulsionspolymerisation

## Mikrogele

Der Emulsionspolymerisation kommt besondere Bedeutung zu, da sich auf diese Weise sehr einfach Mikrogele herstellen lassen. So kann z.B. die Teilchengröße und Zusammensetzung gut gesteuert werden.

Neuere Entwicklungen sind Polymerisationen mit Mikrowellen<sup>31</sup>, Ultraschall und die Fällungspolymerisation<sup>32</sup>. Von Lang et al.<sup>33</sup> wird die Gruppentransfer-Polymerisation (GTP) bei der Herstellung von EGDMA/Poly-MMA-Mikrogelen beschrieben. In einigen Fällen wird die Suspensionspolymerisation mit funktionellen Makromonomeren für die Synthese von Mikrogelen angewandt<sup>34</sup>.

Rheologische Untersuchungen an Mikrogelen verdeutlichen den Lösungsunterschied und den Unterschied im Fließverhalten zu linearen oder verzweigten Makromolekülen. Die zuletzt genannten Polymere zeigen in Lösung selbst bei niedrigen Konzentrationen relativ hohe Viskositäten. Im Vergleich dazu zeigen Mikrogellösungen bei gleichen Konzentrationen niedrigere Viskositäten.

Erst ab einer kritischen Konzentration werden Wechselwirkungskräfte untereinander wirksam. Ab dieser Konzentration steigt die Viskosität merklich<sup>35</sup> an. Die Mikrogellösungen können sich dadurch pseudoplastisch verhalten.

Von Cragg und Menson wurde für spezielle Mikrogele eine lineare Abhängigkeit der spezifischen Viskosität von der Konzentration gefunden. Außerdem konnte eine Abhängigkeit der intrinsischen Viskosität vom Vernetzungsgrad der Mikropartikel gefunden werden<sup>36</sup>.

Bei der Verwendung von vernetzten Polyestern fanden Bobalek<sup>37</sup> und Solomon<sup>38</sup> "unerwartet" niedrige Viskositäten. Sie führen dies auf die Bildung von Mikrogelen zurück.

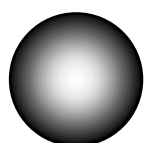
Ein Anwendungsbeispiel von Mikrogellösungen wegen ihrer pseudoplastischen Eigenschaften ist die Verwendung in Korrosionsschutzlacken an scharfen Kanten<sup>39</sup>. Der Zusatz von Mikrogelen in Metallic-Basislacke wirkt sich günstig auf das Ablaufverhalten und die Pigmentausrichtung aus<sup>40,41</sup>.

Durch die niedrigen Viskositäten bei höheren Feststoffgehalten sind Mikrogele besonders für den Einsatz in High-Solid-Lacken interessant<sup>42</sup>. Diese Lacke besitzen Festkörperanteile von mehr als 70 wt%<sup>43</sup>.

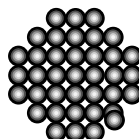
Bei der Betrachtung von Mikrogelen in den Größenordnungen von 50 bis 200 nm spielt das Oberflächen-Volumenverhältnis ( $A/V$ ) eine besondere Rolle.

## Mikrogele

Zur Veranschaulichung sollen eine Polymerkugel mit 30 cm Durchmesser und die gleiche Polymermenge als Mikrogeteilchen mit 50 nm Durchmesser in Abb. 3.1.3.4 betrachtet werden.



$$d = 30 \text{ cm}$$
$$A/V = 20$$



$$d = 50 \text{ nm}$$
$$A/V = 120'000'000$$

Abb. 3.1.3.4 Vergleich der Verhältnisse von Oberfläche (A) zu Volumen (V) für gleiche Massen bei unterschiedlichen Teilchengrößen

Es wird deutlich, daß bei Mikrogele die Oberfläche eine besondere Rolle spielt. Aus diesem Grund ist die Oberflächenfunktionalisierung kleiner Teilchen für die verschiedensten Anwendungen von Interesse.

In der Literatur existieren zahlreiche Arbeiten, die sich mit der Funktionalisierung von kleinen Teilchen beschäftigen. Das Anwendungsspektrum ist dabei sehr breit gefaßt. Oft enthalten Mikrogele funktionelle Gruppen (-COOH, -OH). Dadurch kann z.B. die Kompatibilisierung mit verschiedenen Matrices erreicht werden. Für diese Werkstoffe existieren eine Reihe von Patenten<sup>44,45,46</sup>.

Eine weitere Anwendung von Mikrogele ist der Einsatz als Träger von kovalent gebundenen Antikörpern in der Medizin<sup>47</sup>.

Aussichtsreich wird von Seitz die Verwendung von Mikrogele mit inertem Kern als Pigmente angesehen. Die Farbgebung an der Oberfläche der Partikel erfolgt durch Anbindung von Farbstoffen<sup>48</sup>.

Weitergehende Anwendungen von Mikrogele erstrecken sich bis hin zur Einbindung in Mikrogele-Matrix-Systeme für die Informationsspeicherung mit Lasern<sup>49</sup>.

Mit der Bildung von Mikrogele bei der Co-Emulsionspolymerisation beschäftigen sich die Arbeiten von Tobita und Uemura<sup>50,51</sup>. Von Pille und Solomon<sup>52</sup> wurde die Bildung von Mikrogele mittels GPC und Online-Lichtstreuung untersucht. Weitere Untersuchungen mittels Lichtstreuung existieren von Yin et al.<sup>53</sup> an Poly(Styrene-Divinylbenzol)-Mikrogele.

In diesem Zusammenhang wird aus Lichtstreuexperimenten von Burchard et al.<sup>54</sup> ein Modell für sogenannte "soft-microgels" abgeleitet.

## Funktionalisierung

Von Saito<sup>55</sup> sind Mikrogele auf der Basis von Poly(Styren-Methacrylsäure) mit Core-Shell-Struktur bekannt. Vom gleichen Autor wurden Mikrogele auf der Basis von Poly( $\alpha$ -Methylstyren-Methylmethacrylat) untersucht<sup>56</sup>.

Von Sun et al.<sup>57</sup> wurde der Vernetzungsprozeß von Mikrogelen bei der radikalischen Copolymerisation von Methylmethacrylat und Ethylenglycoldimethacrylat untersucht.

Wolfe<sup>58</sup> beschäftigt sich in einem Übersichtsartikel mit dem rheologischen Verhalten von quellbaren Mikrogelen in Abhängigkeit von der Vernetzungsdichte<sup>59</sup>.

Für Quellungsmessungen sind Mikrogele auf der Basis von Poly(NIPAM)<sup>60</sup> interessant. Dieses Polymer zeigt einen Sprung der Quelleigenschaften bei Temperaturerhöhung. Zur Kinetik dieses Mikrogeltyps sind die Arbeiten von Pelton et al.<sup>61</sup> zu erwähnen.

Fukutomi<sup>62</sup> beschäftigt sich mit der Synthese von Polyvinylalkohol-Mikrogelen. Von Saito et al.<sup>63</sup> wurden Polyvinylalkohol-Mikrogele mit Core-Shell-Struktur synthetisiert.

### 3.1.4 Funktionalisierung von Mikropartikeln

Die Synthese von Mikrogelen, welche funktionelle Gruppen tragen, ist auf vielfältigen Wegen realisierbar. Nach Pichot et al.<sup>64</sup> eignen sich die in Abb. 3.1.4.1 wiedergegeben Methoden.

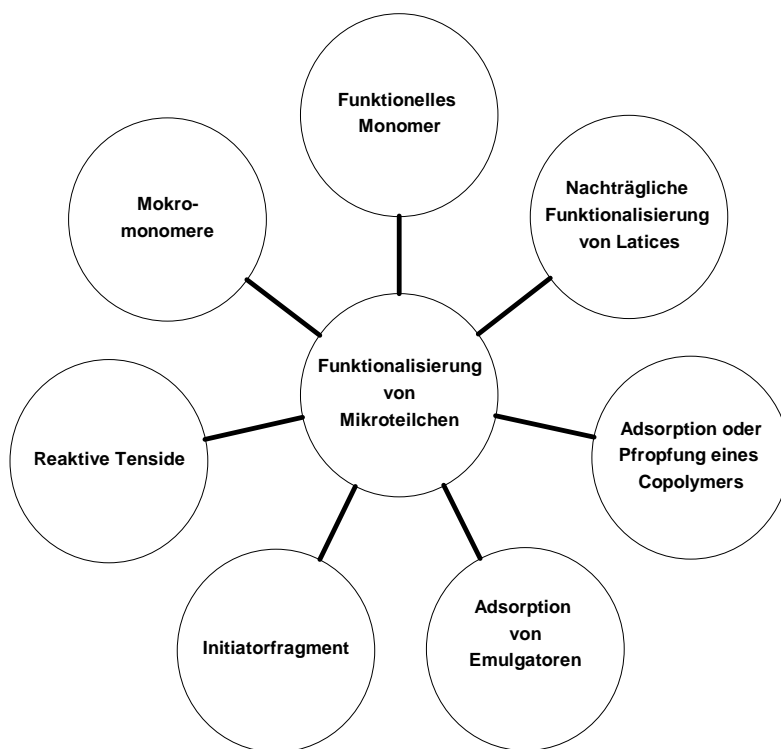


Abb. 3.1.4.1 Methoden zur Funktionalisierung von Mikropartikeln



## Funktionalisierung

Die *nachträgliche Funktionalisierung* von Mikropartikeln ist eine vielseitige Methode zur Synthese von reaktiven Polymerpartikeln<sup>65</sup>. Von Kawaguchi et al.<sup>66,67</sup> wurde die nachträgliche Modifizierung von PS/PAAm-Emulsionspolymerisaten untersucht. Im Rahmen der Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß die Acrylamideinheiten hauptsächlich an der Oberfläche der Partikel lokalisiert sind, wodurch eine selektive Funktionalisierung ermöglicht wird<sup>68</sup>.

Die Amidgruppen konnten über alkalische Hydrolyse in Carboxylgruppen und in primäre Aminfunktionen mit Hilfe der Hoffmannreaktion.

Kjellquist<sup>69</sup> gelang die Oberflächenmodifizierung von PS/PEA-Partikeln mit Acetalfunktionen über die Umesterung der Ethylacrylatreste mit 4-Aminobutyraldehyddimethylacetal. In einer weiteren Variante wurde im zweiten Schritt der Emulsionspolymerisation Glycidylmethacrylat als Co-Monomer zugegeben und nachfolgend die Epoxidgruppe umgeestert.

Von Seitz<sup>70</sup> wird die nachträgliche Modifizierung von DVB-Mikrogelen mit Ozon beschrieben. Dabei werden die C=C-Doppelbindungen in Carboxylgruppen umgewandelt.

Prinzipiell lassen sich durch den *Einsatz von funktionellen Monomeren* verschieden funktionalisierte Partikel herstellen. So sind zahlreiche Methacrylate und Acrylate mit funktionellen Gruppen bekannt, die in ihrer Vielfalt nicht dargestellt werden können. Die folgenden Beispiele können deshalb nur einen Überblick geben.

Der direkte Einsatz eines funktionellen Monomers bei der Synthese wird von Pichot et al. zur Herstellung von mit Glycidylmethacrylat<sup>71</sup> und p-Formylstyrol<sup>72</sup> funktionalisierten PS-Partikeln beschrieben.

Grundlegende Arbeiten von Hoshino et al.<sup>73</sup> beschreiben den Einsatz von Polyethylenoxidmethacrylaten bei der tensidfreien Emulsionspolymerisation mit Styren. Es konnten Partikel mit PEO-"Armen" erhalten werden. Die elektrolytische Stabilität steigt mit zunehmender Länge der PEO-Ketten.

Von Miksa und Slomkowski<sup>74</sup> werden Polypyrrol/Polyacryloin-Kern-Mantel-Partikel zur Proteinimmobilisierung beschrieben. Dabei wurde der über eine Redoxpolymerisation von Pyrrol hergestellte Latex als Seed für die radikalische Polymerisation des Acroleins eingesetzt. Ebenfalls für die Proteinimmobilisierung wurde von Basinska et al.<sup>75</sup> in einer emulgatorfreien Emulsionspolymerisation ein PS/Polyacrolein-Latex hergestellt. Kawaguchi et al.<sup>76,77</sup> synthetisierten PS/GMA-Partikel bei denen sich die Epoxidgruppen in der äußeren Schale der Partikel

## Funktionalisierung

befinden und zur Anbindung von Peptidmolekülen genutzt werden. Bei den Untersuchungen zeigte sich, daß sich der Einbau von Spacern in die GMA-Hülle günstiger auf den Einbau der Peptidmoleküle auswirkt. Die Spacer wurden durch den Einbau von Ethylenglycoldiglycidylether<sup>78</sup> realisiert.

Von Pichot et al.<sup>79</sup> wurde die Funktionalisierung von Latexpartikeln durch den Einbau von Polyvinylalkohol-Makromonomeren mit Styrenendgruppen erreicht. Es konnte gezeigt werden, daß der Einbau der Makromonomeren bei einer Seedpolymerisation stark von der Polarität des Comonomers (MMA, St, AN) abhängt. Für die Polymerisation mit MMA und AN konnte ein Einbau von bis zu 80% des Makromonomeren erreicht werden.

Unter Verwendung von N-Isopropylacrylamid und N,N'-Methylenbisacrylamid gelang Pelton et al.<sup>80</sup> die Herstellung thermosensitiver Mikrogele.

Mikrogele auf der Basis von MMA und MAAc wurden von Saunders et al.<sup>81</sup> und Lang et al.<sup>82</sup> hergestellt. Letzteren Autoren ist es gelungen, sternförmig vernetzte Mikrogele herzustellen. Diese Mikrogele sind interessant, da sie pH-Wertabhängig quellen. Als weiteres Monomer, welches für den Aufbau von Mikrogelen verwendet wurde, ist Poly(4-Vinylpyridin) zu nennen<sup>83</sup>.

Mikrogele mit Mercaptogruppen werden von Kihara et al.<sup>84</sup> beschrieben.

Für die Herstellung von tensidarmen bzw. tensidfreien Polymerdispersionen bietet sich die Emulsionspolymerisation mit *reaktiven Tensiden* an<sup>85</sup>.

Damit wird erreicht, daß zur Stabilisierung der Dispersionen keine weiteren Tenside zugegeben werden müssen. Andererseits lassen sich so funktionelle Gruppen auf die Latexpartikel bringen.

Besonders geeignet sind oberflächenaktive Initiatoren. Diese Verbindungen sind Tensid und Initiator gleichzeitig und werden deshalb als "Inisurfs" bezeichnet.

Von Tauer et al.<sup>86,87,88</sup> wurden, gestützt auf die Arbeiten von Heitz<sup>89</sup> und Nuyken<sup>90,91</sup>, oberflächenaktive Initiatoren auf Basis von AIBN-Derivaten untersucht.

Neben den oberflächenaktiven Initiatoren besteht die Möglichkeit, oberflächenaktive Monomere bei der Emulsionspolymerisation einzusetzen. Diese Verbindungen werden in der Literatur häufig als "Surfmere" bezeichnet.

## Funktionalisierung

Von Green et al.<sup>92</sup> wurde Natriumacrylamidostearat bei der Copolymerisation von Styren und Butadien verwendet. Die erhaltenen Latices zeigten sehr gute Stabilität gegenüber Elektrolytzusätzen.

Guillaume et al.<sup>93</sup> verwendeten Natriumacrylamidoundecanoat bei der Emulsionspolymerisation von Styrol mit Butylacrylat. Über die Menge des eingesetzten oberflächenaktiven Monomers konnte die Partikelanzahl gesteuert werden. Außerdem konnte nachgewiesen werden, daß das zugesetzte Surfmmer erst am Ende der Reaktion polymerisiert.

Als weiteres oberflächenaktives Monomer wurde von Urquiola et al.<sup>94</sup> das kommerziell erhältliche Natriumalkylsulfosuccinat untersucht.

Gegenstand der Arbeiten von Tsaur und Fitch<sup>95</sup> war die Synthese von Styren-latices mit unterschiedlichen Oberflächenkonzentrationen an Sulfonatgruppen. Als oberflächenaktives Monomer wurde dabei Natriumsulfodecylstyrylether eingesetzt.

Dabei konnte eine Oberflächenbedeckung von ca. 50% mit dem Surfmmer erreicht werden, wenn zur Polymerisation ein wasserlöslicher Initiator und das Surfmmer unterhalb der CMC eingesetzt wurde.

Für biomedizinische Anwendungen wurden von Pichot et al.<sup>96</sup> oberflächenaktive Monomere verwendet, die die Funktionalisierung von Latexteilchen mit Saccharidresten erlaubten. Das entsprechende Surfmmer wurde in einer Batch-Emulsionspolymerisation mit Styren und/oder MMA polymerisiert. Es zeigte sich, daß mit höherem Styrenanteil die Konzentration des Surfmers an der Oberfläche der Partikel zunimmt. Außerdem nimmt mit zunehmender Polarität des Comonomers der Anteil des an der Oberfläche gebundenen Surfmers zu.

Von Tauer et al.<sup>97</sup> wurden Acrylamidoalkylsulfonate sowie Sulfopropylalkylmaleate hergestellt und polymerisiert.

Eine weitere Möglichkeit zur Funktionalisierung von Latexpartikeln besteht in der *Adsorption oder Pfropfung von Polymeren oder Tensiden*.

Von Berger et al.<sup>98</sup> wurden Polystyren-Polyethylenoxid-Blockcopolymere als Emulgatoren bei der Emulsionspolymerisation von Styren und MMA verwendet. Bei den Blockcopolymeren wurde die Länge des Styrol-Blockes konstant gehalten, dagegen die der PEO-Blöcke variiert. Stabile Dispersionen wurden für PEO-Blöcke  $M_n > 1000$  g/mol erhalten. Die erhaltenen Dispersionen zeigten gute Stabilität gegenüber hohen Elektrolytkonzentrationen.

## Korrosion von Aluminiumsubstraten

### 3.2 Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminiumsubstraten

#### 3.2.1 Korrosionserscheinungen auf Aluminium

Generell werden Korrosionsprozesse durch die Ausbildung von lokaler Anode und Katode hervorgerufen. In Abb. 3.2.1.1 sind die dabei ablaufenden Reaktionen wiedergegeben.

Katode



Anode

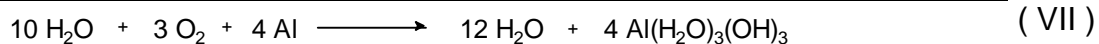
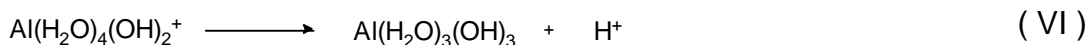
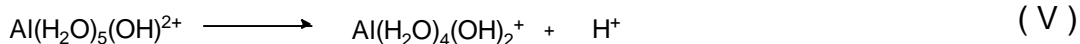
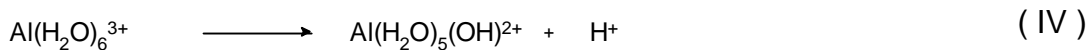


Abb. 3.2.1.1 Katoden- und Anodenreaktion bei der Korrosion von Aluminium

Aus Abb. 3.2.1.1 geht hervor, daß für die Katodenreaktion Sauerstoff benötigt wird. Dieser kann gelöst im Elektrolyten vorliegen. Es ist auch möglich, daß der atmosphärische Sauerstoff durch Beschichtungen diffundiert und so den Ort der Katode erreicht.

Die Auflösung des Aluminiums erfolgt in mehreren zwischengelagerten Komplexierungsschritten mit Wasser.

Die Korrosionserscheinungen auf Aluminiumsubstraten können gleichmäßig oder örtlich begrenzt auftreten. Bei gleichmäßigen Korrosionserscheinungen wird praktisch an jeder Stelle des Substrates die gleiche Menge des Korrosionsproduktes gefunden.

Die örtlichen Korrosionserscheinungen lassen sich in bestimmte Typen unterteilen.

Es werden Flecke, Lochfraß, Korrosion unter der Oberfläche, interkristalline und Schichtkorrosion unterschieden. In Abb. 3.2.1.2 sind diese Korrosionsarten schematisch dargestellt.

## Korrosion von Aluminiumsubstraten

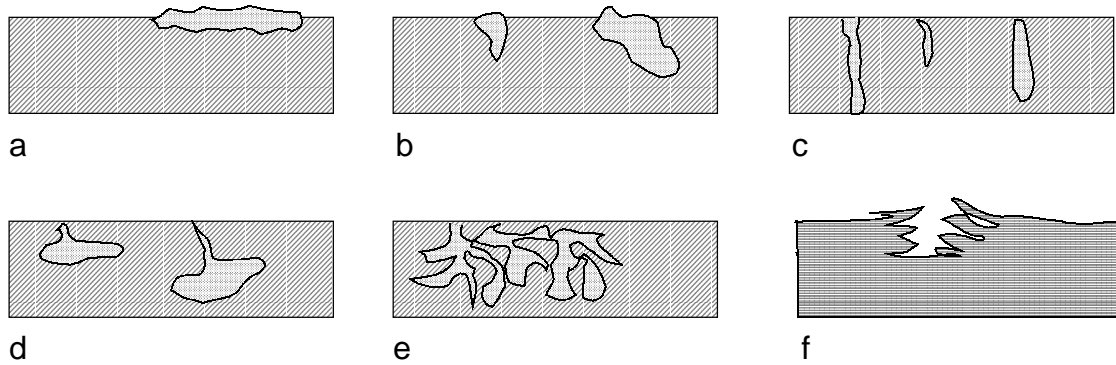


Abb. 3.2.1.2 a) Flecke, b) Lochfraß, c) Punkte, d) Korrosion unter der Oberfläche, e) interkristalline Korrosion, f) Schichtkorrosion

*Flecken oder fleckige Korrosion:* Der Korrosionsangriff erfolgt nur oberflächlich an einigen Stellen des Metalls.

*Lochfraß:* Es entstehen tiefere Einfressungen durch unterschiedliche Gefügeteile, womit Lokalelemente gebildet werden.

*Korrosion unter der Oberfläche* tritt bei Materialfehlern im Metall auf. Als Materialfehler kommen Blasen, Lunker, Poren, eingeschlossene oder eingepreßte Verunreinigungen und Überwalzungen in Betracht.

*Interkristalline Korrosion* verläuft längs der Korngrenzen. Dabei werden unedlere Bestandteile im Gefüge zerstört. Besonders anfällig sind AlMg-Legierungen mit über 4,5% Mg-Gehalt. Diese können beim Glühen (100 bis 200°C) die unedlere Verbindung  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  bilden. Anfällig für diese Korrosionsart sind besonders: AlMg-, AlCuMg-, AlZnMg- und AlZnMgCu-Legierungen.

Eine weitere Korrosionserscheinung ist die *Kontaktkorrosion*. Diese tritt auf, wenn sich Metalle mit unterschiedlichen Korrosionspotentialen in einem Elektrolyten berühren.

Neben den Korrosionserscheinungen auf der blanken Metalloberfläche treten auch an beschichteten Systemen Korrosionserscheinungen auf. Eine besonders an beschichteten Substraten auftretende Korrosionsart ist die Filiformkorrosion.

Dabei handelt es sich um eine spezielle Form der anodischen Unterwanderung organischer Beschichtungen.

Ausgehend von einer Defektstelle läuft die Korrosion fadenförmig unter der organischen Deckschicht weiter<sup>99,100,101</sup>. Deshalb wird diese Korrosionsart in der Literatur häufig als "worm track corrosion"<sup>102</sup>, Filigran-, Schneckenspur- oder Wurmfraßkorrosion<sup>103</sup> bezeichnet.

## Korrosion von Aluminiumsubstraten

Die beschriebenen Korrosionserscheinungen sind typisch für Aluminium, werden aber auch an Stahl, Magnesium und Zink (galvanisierter Stahl) beobachtet.

Im allgemeinen wirken sich folgende Bedingungen begünstigend auf die Korrosion aus:

- hohe relative Luftfeuchte, ideal sind 80 bis 95 % rel. Luftfeuchte und 40 °C<sup>104</sup>
- wasserdurchlässige Schichten
- Verunreinigungen im Metall
- Anwesenheit von Salzen, insbesondere Chloriden
- Defektstellen in der Beschichtung

Die Arbeiten von Heinrich et al. beschäftigen sich mit den atmosphärischen Einflüssen auf das Entstehen der Filiformkorrosion<sup>105</sup>. Besonders der Salzgehalt der Luft und ihre hohe relative Luftfeuchte spielen dabei eine Rolle.

Die Korrosionsstimulatoren können durch Schwachstellen in der Beschichtung bis zum Aluminiumsubstrat vordringen. Besonders Kratzer, Poren, Bohrungen oder scharfe Kanten mit kleineren Lackschichtdicken sind gefährdet.

Mit abnehmender Schichtdicke der organischen Beschichtung steigt die Anfälligkeit gegen Filiformkorrosion. Außerdem hat bei gewalzten Substraten die Walzrichtung einen Einfluß. In Walzrichtung läuft die Korrosion bevorzugt ab.

Die Vorbehandlung des Aluminiums hat entscheidenden Einfluß auf das Korrosionsverhalten<sup>106,107,108</sup>. In den Arbeiten von Heinrich et al.<sup>109,110</sup> werden die Einflüsse verschiedener Beschichtungssysteme diskutiert. Der Einfluß von Glasktemperatur, Härte, Durchlässigkeit und Haftung wurde untersucht. Dabei existieren in der Literatur teilweise widersprüchliche Vorstellung über den Einfluß der Wasserdampfdurchlässigkeit auf die Korrosionsbeständigkeit<sup>111</sup>. Offensichtlich spielt die Absenkung der Glasktemperatur durch das eindringende Wasser in die Beschichtung eine entscheidende Rolle, da sich dadurch auch die Härte und die Haftfestigkeit der Beschichtung ändern<sup>112</sup>.

Für den Verlauf der Filiformkorrosion werden von Pietschmann und Pfeifer<sup>113</sup> folgende Überlegungen angestellt:

Die Filiformkorrosion wird besonders an Defektstellen in der Beschichtung durch Aktivatorsalze ausgelöst. Bei diesen Startersalzen handelt es sich vorrangig um Chloride. Diese nehmen bei bestimmten Luftfeuchtigkeiten Wasser auf und zerfließen dabei<sup>114</sup>. Dadurch entsteht eine hochkonzentrierte Elektrolytlösung. Bei Anwesenheit von Sauerstoff entsteht daraus eine Korrosionszelle. An der

## Korrosion von Aluminiumsubstraten

Verletzungsstelle bildet sich die Katode. Die Sauerstoffzufuhr erfolgt durch Diffusion aus der Atmosphäre. An der sauerstoffärmeren Grenzschicht wird die Anode gebildet. An dieser wird das Metall aufgelöst. Gleichzeitig bildet sich an dieser Stelle der Fadenkopf. In Folge der Auflösung steigt der osmotische Druck im Elektrolyten und es wird verstärkt Wasser aufgenommen. Durch die Volumenzunahme entstehen Zonen unterschiedlicher Sauerstoffkonzentrationen. Die sauerstoffarme Zone ist die Katode. Da hier Sauerstoff verbraucht wird, verarmt diese Zone an  $O_2$ . Dies bedingt eine anodische Polarisation. Von Loo<sup>115</sup> und Hoch<sup>116</sup> werden diese  $O_2$ -Konzentrationsunterschiede als Ursache für das Fadenwachstum angesehen. Für den Antransport des Sauerstoffs können die in Abb. 3.2.1.3 dargestellten Fälle unterschieden werden.

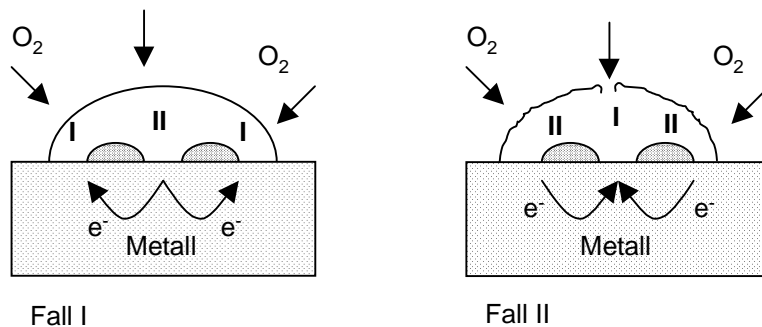


Abb. 3.2.1.3 Modelle für den Antransport von Sauerstoff bei der Korrosion von Aluminium unter Beschichtungen

Im Fall I wird der Sauerstoff über Diffusion durch die intakte Beschichtung an den Ort der Korrosion geliefert. Dagegen wird im Fall II der Sauerstoff durch eine Defektstelle geliefert. Der Fall II geht mit den weiter oben beschriebenen Mechanismus der Filiformkorrosion konform. An der Defektstelle ist die Sauerstoffkonzentration größer. Deshalb kommt es an dieser Stelle zur Ausbildung der Katode.

Zur Verbesserung der mechanischen Beständigkeit werden meist Aluminiumlegierungen als Konstruktionswerkstoffe eingesetzt. Bei diesen ist das Korrosionsverhalten besonders kritisch<sup>117</sup>. So werden Kupfer, Silizium, Magnesium und/oder Mangan häufig als Legierungsbestandteile zugesetzt. Außerdem treten oft Beimengungen von Eisen auf. Die sich dabei bildenden inhomogenen Einmischungen können als Metall oder intermetallische Verbindung Anlaß zur Bildung von Lokalelementen geben.

## Oberflächenbehandlung von Aluminium

Im Falle der Eisenbeimengungen liegt das Eisen als  $\text{Al}_3\text{Fe}$  vor. Diese intermetallische Verbindung ist gegenüber dem Aluminium elektrochemisch edler. Dadurch kann es zu Korrosionserscheinungen kommen.

Der Zusatz von Kupfer bedingt die Bildung von Kupferaluminid und damit ebenfalls eine schlechtere Beständigkeit. Dagegen bewirken Magnesiumbestandteile im allgemeinen eine Verbesserung der Beständigkeit gegen alkalische und kochsalzhaltige Lösungen.

### 3.2.2 Oberflächenbehandlung von Aluminium

Die Oberflächenvorbehandlung von Aluminium dient in erster Linie zur Vorbereitung auf eine nachfolgende Beschichtung.

Die Oberfläche wird dabei von Verunreinigungen, wie z.B. Öl, und temporären Schutzschichten befreit. Außerdem soll eine korrosionsschützende Wirkung und eine gute Haftung der nachfolgenden Beschichtung gewährleistet werden.

Die Vorbehandlungsschritte lassen sich im wesentlichen zu den folgenden Schritten zusammenfassen:

- mechanische oder chemische Vorreinigung
- Abspülen mit Wasser
- Bildung einer chemischen Konversionsschicht
- Abspülen mit Wasser

Die mechanische Vorreinigung kann durch Schleifen, Schmirgeln, Bürsten und durch verschiedene Strahlverfahren erfolgen.

Für die chemische Vorbehandlung von Aluminium haben sich verschiedene Beizverfahren durchgesetzt. Üblich sind Salpetersäure-, Salpetersäure-Flußsäure- und Schwefelsäure-Flußsäure-Beizen. Außerdem ist die Behandlung mit Natronlauge und anschließender saurer Nachbehandlung industriell eingeführt. Die konkrete Zusammensetzung der Beizbäder ist auf spezielle Anwendungen abgestimmt und teilweise sehr komplex.

Unter der Bezeichnung Almeco<sup>®118</sup> sind eine Reihe von Verfahren zum Reinigen, Beizen u. Dekapieren von Aluminium bekannt. Grisal<sup>®</sup> ist ein weiteres alkalisches Entfettungs- u. Beizprodukt für Aluminiumoberflächen.

Nabu<sup>®</sup> steht für ein ganzes Sortiment von Oberflächenbehandlungsmitteln für Metalle, wie z.B. Reinigungs- u. Entfettungsmittel, Phosphatier-Verfahren, Beizmittel u. Zusätze für alkalische Aluminium-Beizen. Primalu<sup>®</sup> ist ein phosphorsaures



## Oberflächenbehandlung von Aluminium

Beizmittel mit entfettender Wirkung für Aluminium. Die Besonderheit besteht darin, daß dieses Produkt auch im Verbund mit Eisenwerkstoffen angewandt werden kann.

Von allen Schritten ist die Bildung der chemischen Konversionsschicht der komplizierteste. Die Konversionsschichtbildung kann ausschließlich durch Verwendung von anorganischen Substanzen erfolgen. Diese reagieren mit der Oberfläche in wäßriger Lösung. In diesem Fall wird von „reaction-type“ Verfahren gesprochen.

Dem stehen die „dry-in-place“ Verfahren gegenüber. Bei diesen werden neben den anorganischen Komponenten zusätzlich organische Harze verwendet. Es wird ein anorganisch/organischer Compositüberzug auf der Metalloberfläche gebildet.

Für die Vorbehandlung von reinen Aluminiumwerkstücken haben sich der Chromsäure-, der Chromsäure-Phosphorsäure- und der Zinkphosphatierungs-Prozeß etabliert. Die Zinkphosphatierung bietet den Vorteil, daß auch Multikomponentensysteme aus Stahl, Aluminium und Zink in einem Schritt behandelt werden können. In Abb. 3.2.2.1 sind einige in der Automobilindustrie für Aluminium eingeführte Verfahren wiedergegeben.

Verfahren	Badzusammen- setzung	Schicht- Zusammensetzung	kommerzielle Bezeichnung (Nippon Paint)
„reaction-type“			
Chromsäure-Prozeß	Kein Beschleuniger, CrO <sub>3</sub> , Fluorid	Cr(OH) <sub>2</sub> HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> Al(OH) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Alsurf 100®
	Mit Beschleuniger, CrO <sub>3</sub> , Fluorid, KCN/Mo/W	CrFe(CN) <sub>6</sub> ·6Cr(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ·4Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	Alsurf 600® Alsurf 1200®
Chromsäure- Phosphorsäureprozeß	CrO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Fluorid	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2CrPO <sub>4</sub> ·8H <sub>2</sub> O	Alsurf 401/45® Alsurf 407/47®
„dry-in-place“			
Chromsäure-Prozeß	Cr <sup>6+</sup> /Cr <sup>3+</sup> SiO <sub>2</sub> , Acryl-Harz	Komposit des Acrylharzes mit Al(OH)·CrO <sub>4</sub> , Cr(OH)·CrO <sub>4</sub>	Surfcoat NRC 300®
Chromsäure- Phosphorsäureprozeß	Cr <sup>3+</sup> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Polyacrylsäure	Komposit des organ. Harzes mit CrPO <sub>4</sub>	Surfcoat NRC 2000®

Abb. 3.2.2.1 chromhaltige „reaction-type“ und „dry-in-place“ Verfahren zur Vorbehandlung von Aluminium

## 3.2.3 Chromatierung

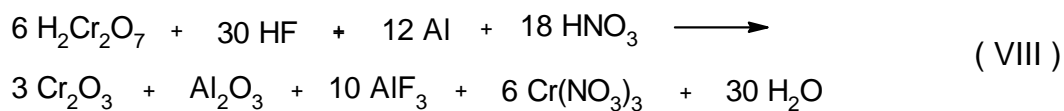
Die Korrosionsbeständigkeit von Metallen, die mit einfachen organischen Schichten bedeckt sind, ist oft unzureichend. Deshalb werden zur Verbesserung des Korrosionsschutzes sogenannte Konversionsschichten aufgebracht. Dabei wird auf dem zu schützenden Metall in einer (elektro-)chemischen Reaktion mit bzw. in einem reaktiven Medium eine Schutzschicht erzeugt. Die bekanntesten Konversionsschichten sind Phosphatschichten auf Zink und Stahl, Chromatschichten auf Zink und Aluminium sowie Anodisierschichten auf Aluminium<sup>119</sup>.

Chromatschichten können auf Aluminium und Al-Legierungen, auf Zink, Cadmium und Magnesium erzeugt werden. Dadurch wird eine gute Haftung für nachfolgende organische Beschichtungen und ein sehr guter Korrosionsschutz erreicht.

Die wichtigsten Verfahren zur Erzeugung von Chromatkonversionsschichten sind:

- *Chromsäure-Prozeß (Gelbchromatierung)*
- *Chromsäure-Phosphorsäure-Prozeß (Grünchromatierung)*

Die Gelbchromatierung wurde von Speckmann et al.<sup>120</sup> untersucht und die Schichtbildung wie folgt erklärt.



Da in der Technik weitere Zusatzstoffe beigegeben werden, lagern sich diese ebenfalls mit in die Schicht ein. Von Treverton und Davis wird die gebildete Konversionsschicht entsprechend Abb. 3.2.3.1 gedeutet.

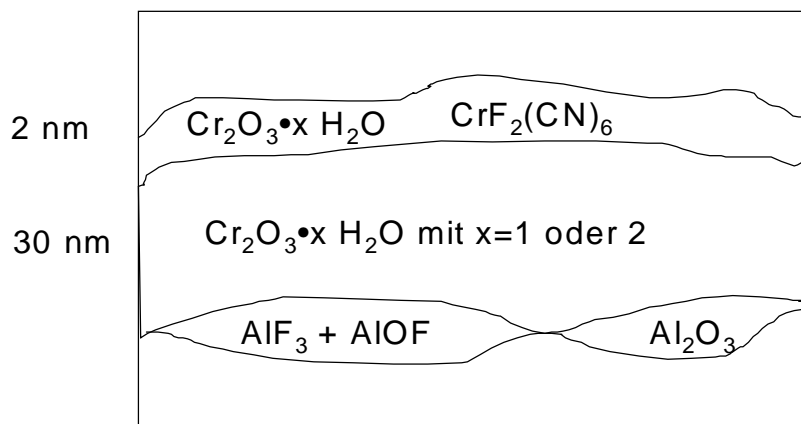


Abb. 3.2.3.1 Modell einer Chromatschicht auf Aluminium nach Treverton und Davis

## Chromatierung

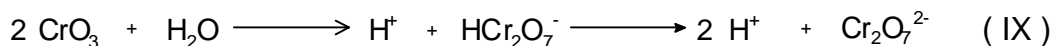
In röntgenamorphen Gelbchromatierschichten wurden  $\text{CrO}_2^-$ , Diaspor ( $\alpha\text{-AlOOH}$ )- und  $\alpha\text{-CrOOH}$ -Phasen gefunden<sup>121</sup>.

Die korrosionsschützende Wirkung der Chromatschichten wird drei Effekten zugeschrieben:

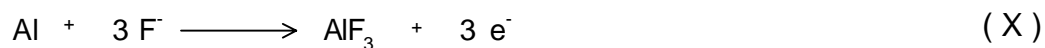
- Das durch die Reduktion des  $\text{Cr(VI)}$ -Oxid erzeugte  $\text{Cr(III)}$ -Oxid besitzt schlechte Wasserlöslichkeit und wirkt somit als Barrierschicht
- In der  $\text{Cr(III)}$ -Oxidschicht sind noch bis zu 20 wt%  $\text{Cr(VI)}$ -Oxid enthalten<sup>122</sup>, dieses kann reduziert werden und trägt dadurch zur Repassivierung der Oberfläche bei
- Die katodische Sauerstoffreduktion ist stark gehemmt

Die Chromatierung wird im pH-Bereich von 0-3 durchgeführt. Meist enthalten die Bäder Fluoride. Damit wird der Bildung von schwerlöslichen Al-Salzen vorgebeugt<sup>123</sup>. Die dabei ablaufenden chemischen Reaktionen lassen sich wie folgt darstellen:

Dissoziation der Chromsäure



Lokale Anode, Anätzen des Aluminiums



Lokale Katode



Reduktion mit Abscheidung



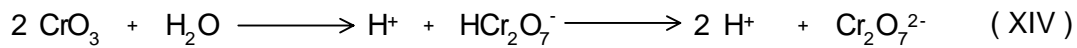
Abscheidung von Aluminiumhydroxid



Im Chromsäure-Phosphorsäure-Prozeß wird an Stelle der Salpetersäure Phosphorsäure eingesetzt. Die Schichtbildung läßt sich mit folgenden Gleichungen fassen:

## Chromatierung

Dissoziation der Chromsäure



Lokale Anode, Anätzen des Aluminiums



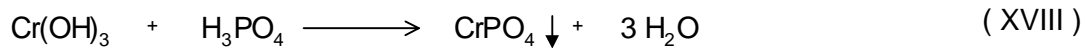
Lokale Katode



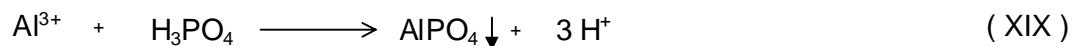
Reduktion von Cr(VI)



Fällung von Chrom-(III)-phosphat



Fällung von Aluminiumphosphat und Aluminiumhydroxid



Die gebildeten grünlichen Konversionsschichten bestehen hauptsächlich aus hydratisiertem Chromphosphat.

Neben den sauren Chromatierv Verfahren existieren eine Reihe alkalischer Chromatierungsprozesse. Die wichtigsten Verfahren sind das MBV- (**M**odifiziertes **BAUER-VOGEL**-Verfahren), EW- (**E**rf-**W**erk), Pylumin I, II und das Alrok-Verfahren.

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Konversionsschichten ist die Zinkphosphatierung. Bei dem Verfahren werden Monozinkphosphat, Phosphorsäure und Fluoride zur Erzeugung einer  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Schicht (Hopeit) eingesetzt.

Eine verbesserte Variante der Zinkphosphatierung ist die sogenannte Niedrigzinkphosphatierung. Diese wird im pH-Bereich von 2,5 bis 3,5 durchgeführt. Die Bäder enthalten Phosphorsäure und schichtbildende Salze. Dazu werden Zinkdihydrogenphosphat, Fluoride, Oxidationsbeschleuniger, Nickel- und Mangansalze zugesetzt. Wegen der verwendeten drei Kationen wird das Verfahren auch als Triktion-Phosphatierung bezeichnet.

## Chromatierung

Das Verfahren ist besonders für die Vorbehandlung von Stahl und Aluminiumverbundsystemen geeignet, da parallel beide Metalle mit einer Konversionsschicht belegt werden.

Bisher wurde in Phosphatierbädern hauptsächlich Nitrit als Beschleuniger eingesetzt. Da dieses mit dem Spülwasser in das Abwasser ausgetragen werden kann, muß es aus ökologischen Gründen entfernt werden.

Eine Alternative zum Nitrit stellen Beschleuniger auf der Basis von Wasserstoffperoxid und Hydroxylamin dar.

Als Nitritersatz wurde von der Firma Henkel Hydroxylammoniumsulfat (HAS) eingeführt. Die Einführung dieses Beschleunigers wird von Fachleuten als wichtigste Neuerung der letzten Jahre beim Phosphatiervorgang eingeschätzt.

Neben Zn-, Mn- und Fe-Ionen spielen auch Nickelzusätze bei der Phosphatierung eine Rolle. Da der bisher zulässige Grenzwert ( $0,5 \cdot 10^{-3}$  Gramm pro 1 Liter Abwasser) von Ni im Abwasser sehr gering ist, wird daran gearbeitet Ni vollständig zu ersetzen. Die Vorbehandlungsverfahren von Automobilkarosserien tendieren zu nitritfreien Niedrigzinkphosphatierungen (ca. 30 Anlagen in Europa), wobei sich neben nickelhaltigen auch nickelfreie Cu-haltige (5-10 ppm) Phosphatiervorgänge für Multimetallkonstruktionen bewährt haben. Die Unterwanderungsbeständigkeit für Ni-freie Phosphatschichten sind gleich oder besser als für Ni-haltige Verfahren<sup>124</sup>.

Für die jeweiligen Aluminiumlegierungen existieren speziell abgestimmte Vorbehandlungsverfahren. Diese können in ihrer Vielfalt nicht dargestellt werden.

Da im Rahmen dieser Arbeit AlMg1-Legierungen untersucht wurden, sind in Tabelle 3.2.3.1 gebräuchliche Vorbehandlungsverfahren mit den dafür abgestimmten organischen Beschichtungssystemen wiedergegeben.

Legierung	Vorbehandlung	Beschichtungs-technik	Organische Beschichtung
AlMg1	Gelbchromatierung	Stückbeschichtung	Acrylat-Primer, chromathaltig, naß Polyvinylidenfluorid-Naßlack
AlMg1	Gelbchromatierung	Stückbeschichtung	Acrylat-Polyvinylidenfluorid-Primer Polyvinylidenfluorid-Naßlack
AlMg1	Gelbchromatierung	Stückbeschichtung	Epoxid-Primer, naß Polyvinylidenfluorid-Pulver
AlMn 1 Mg 0,5	Grünchromatierung	Coil-Coating	Polyestergrundierung Polyurethan-Naßlack
AlMn 1 Mg 0,5	Grünchromatierung	Coil-Coating	Polyestergrundierung Polyvinylidenfluorid-Naßlack

Tabelle 3.2.3.1 Vorbehandlungsverfahren mit den dafür abgestimmten organischen Beschichtungssystemen für AlMg-Legierungen

## Primer für Aluminium

### 3.2.4 Primer für Aluminium

Moderne Lacksysteme bestehen nicht nur aus einer einzigen organischen Schicht. Es werden in verschiedenen Verfahrensschritten mehrere Einzelschichten auf das zu beschichtende Metall aufgebracht.

In Abb. 3.2.4.1 ist der prinzipielle Aufbau eines modernen Beschichtungssystems für die Autoserienlackierung wiedergegeben.

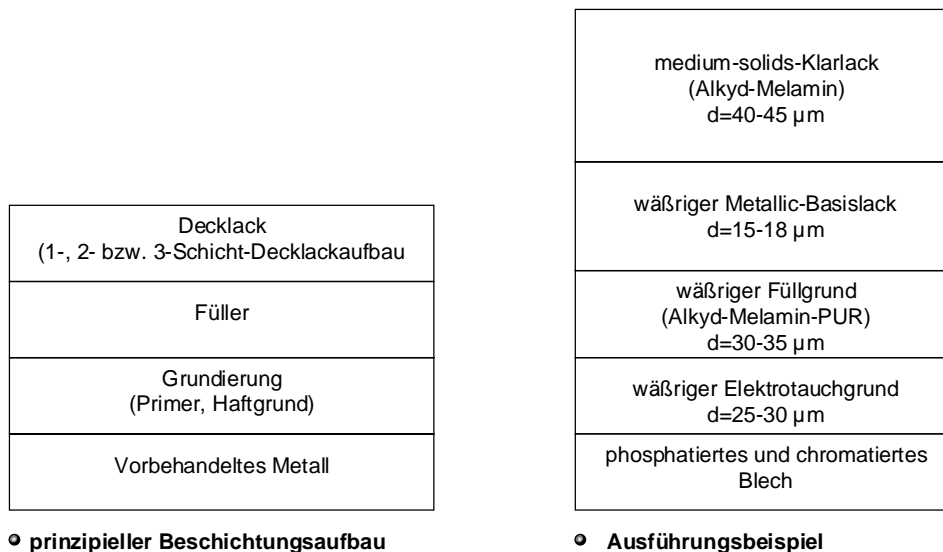


Abb. 3.2.4.1 Lackaufbau einer modernen Autoserienlackierung, allgemein (li) und Ausführungsbeispiel (re)

Die erste organische Beschichtung auf dem Metall wird als Primer bezeichnet. Diese Schicht hat die Aufgabe einen guten Haftverbund zwischen Metall und nachfolgender Beschichtung zu gewährleisten. Außerdem soll dadurch ein besserer Korrosionsschutz unter der Lackschicht erreicht werden. Deshalb werden den Primern oft Korrosionsschutzpigmente beigemischt. Eine Zusammenstellung der Arten und Wirkungsweise derartiger Pigmente wird von Ruf<sup>125</sup> gegeben.

Die Anwendung von Primern geht bis in die 40er Jahre zurück. Damals wurden noch lösungsmittelhaltige Primer verwendet und mittels „spraycoating“ aufgetragen. Nach dem 2. Weltkrieg bis etwa 1960 waren die ersten lösungsmittelhaltigen „dip-primer“ in Gebrauch. Im Zeitraum von 1960 bis 66 kamen die ersten wasserlöslichen „dip-primer“ auf den Markt. Bis 1977 wurden Primer entwickelt die im elektrischen Feld auf der Metalloberfläche abgeschieden werden konnten. Dabei handelte es sich um sogenannte „anodic electrodeposition primer“. Unmittelbar aus dieser Entwicklung

## Primer für Aluminium

wurden in den späten 70er Jahren die ersten katodisch abscheidbaren Primer entwickelt. Diese Verfahren können als Meilenstein in der Entwicklung von Primern für die Automobilindustrie angesehen werden. Von den späten 80ern an bis heute werden deshalb die „cathodic electrodeposition primer“ weiter entwickelt.

Besonders interessant sind sogenannte von AMCHEM (USA) und ICI (GB) angewandte „autophoretic deposition primer“<sup>126,127,128,129,130,131,132,133</sup>. Diese Primer werden nur durch Tauchen in Lösungen von Säuren (pH 2-3) mit carboxygruppenhaltigen Polymeren appliziert. Das Polymer koaguliert an der Metalloberfläche und es kommt zur Bildung des Beschichtungsfilms<sup>134</sup>.

Der gebildete Film ist meist porös und wird deshalb im Anschluß noch eingebrannt. Ein typischer Verfahrensweg ist die alkalische Reinigung, anschließendes Abspülen mit Wasser, die autophoretische Beschichtung ohne weitere chemische Vorbehandlung, Abspülen mit Wasser und anschließendes Einbrennen bei 80 bis 120°C.

Der Vorteil des Verfahrens liegt besonders im Wegfall der chemischen Vorbehandlung der Metalloberfläche und in der hilfsenergiefreien Abscheidung des Primers.

Abb. 3.2.4.2 soll einen Überblick der besprochenen Primertypen mit den entsprechenden Abscheidungsbedingungen geben.

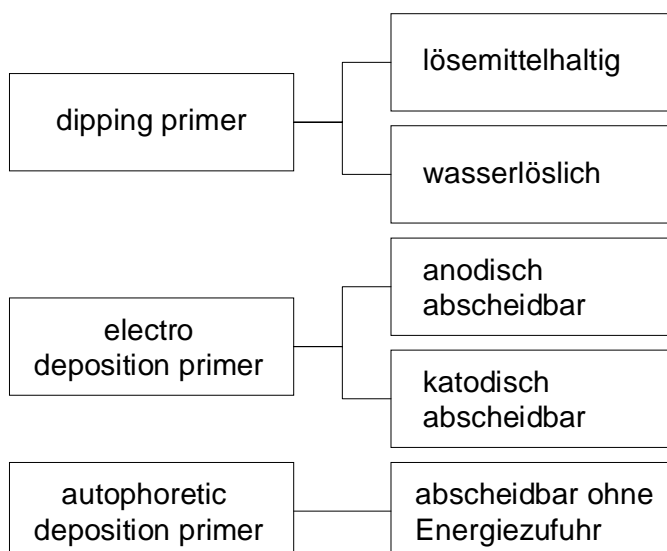


Abb. 3.2.4.2 Überblick verschiedener Primertypen

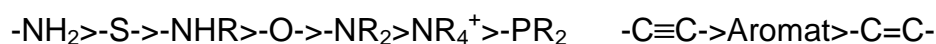
### 3.3 Chromatfreie Oberflächenbehandlung von Aluminium

#### 3.3.1 Korrosionsinhibitoren für Aluminium

Für die Korrosionsinhibierung von Metallen werden die verschiedensten Verfahren und Substanzen verwendet. Nach Ruf<sup>135</sup> eignen sich für den Korrosionsschutz von Metallen organische Verbindungen, die Sauerstoff, zweiwertigen Schwefel, dreiwertigen Stickstoff oder Phosphor sowie Doppel- oder Dreifachbindungen enthalten. Der Zusammenhang von Molekülbau und Inhibitorwirkung wird wie folgt erklärt:

Eine Inhibierungswirkung ist dann zu erwarten, wenn im Molekül  $sp$ -,  $sp^2$ - oder  $sp^3$ -hybridisierte Atome vorhanden sind und mindestens ein freies Elektronenpaar oder ein  $\pi$ -Bindungssystem vorliegt.

Für die Inhibitorwirkung ist die Art des wirksamen Zentrums und die Ladungsverteilung im Molekül wesentlich. So kann eine Reihe von relativen Inhibitoraktivitäten aufgestellt werden:



Weiterhin gilt, daß je größer ein Inhibitormolekül ist, eine höhere Schutzwirkung erwartet werden kann. Demnach erscheinen Makromoleküle mit vielen aktiven Zentren, wie z.B. Dextrimere oder Mikrogele, aussichtsreich.

Da sich die vorliegende Arbeit hauptsächlich auf Aluminium konzentriert, soll im folgenden ein Überblick der in Richtung Korrosionsinhibierung untersuchten Substanzen gegeben werden.

In zahlreichen Arbeiten werden stickstoffhaltige Substanzen beschrieben. Von Fouda<sup>136</sup> wurde die korrosionsinhibierende Wirkung von sym. Diphenylcarbazid (DPC), Thiosemicarbazid (TSC) und Semicarbazid (SC) in NaOH und HCl untersucht. Die korrosionsschützende Wirkung wächst mit der Kettenlänge entsprechend  $DPC > TSC > SC$ .

In einer Arbeit von Kliskic<sup>137</sup> wird die Wirkung von Pyridin und Pyridinderivaten als Inhibitor der Aluminiumkorrosion in HCl untersucht.



## Korrosionsinhibitoren

Die Arbeiten von Müller et al.<sup>138</sup> beschreiben aromatische 2-Hydroxyoxime als Korrosionsinhibitoren für Aluminium- und Zinkpigmente. 2-Hydroxyacetophenonoxim und 2-Hydroxypropiophenonoxim zeigten dabei die besten Resultate.

Weitere stickstoffhaltige Verbindungen, die korrosionsinhibierend wirken, sind Imidazole und Triazolinderivate. So wurde von Mahmoud und Elmahdy<sup>139</sup> die Wirkung von Imidazolderivaten wie 5-Benzylidin-1-methyl-2-methylthio-imidazol-4-on in HCl untersucht. Eine Arbeit von Khamis und Atea<sup>140</sup> beschäftigt sich mit der Inhibierung der Säurekorrosion von Triazolinderivaten.

Weitere stickstoffhaltige Inhibitoren sind die von Gomma und Wahdan<sup>141</sup> untersuchten Schiffschen Basen.

Von Bazzi et al.<sup>142</sup> wurden Thioharnstoff (TOR), Diorthoaminodiphenyldisulfan (DOAPD) und Benzotriazol in Karbonatlösungen untersucht. DOAPD erwies sich als bester Inhibitor.

Weitere Verbindungen, wie Phenylthioharnstoff (PTU), Diphenylthioharnstoff (DPTU), Allylthioharnstoff (ATU), p-Tolylthioharnstoff (p-TTU) und N,N-Dimethylthioharnstoff, wurden in Natriumnitritlösungen untersucht<sup>143</sup>. Neben den Thioharnstoffen eignen sich nach Fouda<sup>144</sup> auch Phenylsemicarbazide für den Korrosionsschutz von Aluminium.

Auch Kobalttetrasulphophtalocyanin<sup>145</sup> zeigte schon in geringen Konzentrationen sehr gute Korrosionsinhibierung in salzsaurer Lösung.

Des weiteren werden in der Literatur aromatische und aliphatische Amine als Korrosionsinhibitor beschrieben<sup>146</sup>. In diesem Zusammenhang sind die Arbeiten von Müller<sup>147</sup> zu nennen, die sich mit der Inhibitorwirkung von ortho-substituierten Phenol- und Anilinderivaten beschäftigen.

Der Substituenteneinfluß am Phenylring des N-Aryl-2,5-dimethylpyrrols auf die Korrosionsinhibierung am Aluminium wurde von Metikos-Hukovic et al.<sup>148</sup> untersucht. Weitere Beispiele für stickstoffhaltige Korrosionsinhibitoren auf Aluminium sind Acetophenon und Benzoylhydrazonderivate<sup>149</sup>. Außerdem werden Tosylhydrazin, 4-Nitrobenzoylhydrazin und Terephthalylhydrazin<sup>150</sup> als Korrosionsinhibitoren beschrieben.

Über eine korrosionsinhibierende Wirkung von Derivaten des 4-Arylhydrazono-2-pyrazolin-5-ons<sup>151,152</sup> und des 3-Phenylhydrazonoacetylaceton<sup>153</sup> in salzsaurer Lösung wird berichtet.

## Korrosionsinhibitoren

Auch Formamid und Dimethylformamid zeigten in Natriumhydroxid-Lösungen korrosionsinhibierende Effekte<sup>154</sup>.

Für den Korrosionsschutz von Aluminium und Stahl wurde von Venables<sup>155</sup> NTMP verwendet. Zanucchi et al.<sup>156</sup> untersuchten NTMP auf Aluminiumoberflächen mittels Infrarotspektroskopie und XPS-Messungen. Es wurde nachgewiesen, daß die Phosphonäure mit der Al-Oberfläche reagiert. Die Arbeiten von Matienzo et al.<sup>157</sup> beschäftigen sich mit dem Haftverbund von Aluminium mit darüberliegenden polymeren Beschichtungen. NTMP erwies sich dabei als der wirksamste Korrosionsinhibitor und zeigte die beste Haftung mit modifizierten Epoxi-Beschichtungen. Von Kuznetsov et al.<sup>158</sup> wurde Hydroxyethan-1,1',diphosphonsäure (HEDP) für den Korrosionsschutz von Aluminium und seinen Legierungen eingesetzt. Auch andere Phosphonsäuren, wie Aminomethanphosphonsäure und Iminocarboxymethanphosphonsäure sind als Korrosionsinhibitoren wirksam.

Speziell für die Korrosionsinhibierung von Aluminiumpigmenten wurde von Müller<sup>159</sup> Aminomethanphosphonsäure untersucht. Diese Verbindung wird auch als Korrosionsinhibitor in Wasserkreisläufen von Kraftwerken eingesetzt.

Von Mäge et al.<sup>160</sup> wurden verschiedene Alkylphosphonsäuren und Alkylphosphorsäureester untersucht. Diese wurden als selbstorganisierende Schichten, sogenannte SAM's (self assembling monolayers), auf AlMg1-Substrate abgeschieden. Im Vergleich mit chromatierten Proben schneiden diese Verbindungen in Korrosionsschutz- und Haftungstests nicht schlechter ab.

Die Arbeiten von Khamis et al.<sup>161</sup> beschäftigen sich mit der Korrosionsinhibierung durch Wärmebehandlung unter Einwirkung von Alkyl- und Arylmercaptotriazolinen. Die Inhibitorwirkung ist abhängig vom Alkyl- bzw. Arylrest. Je nucleophiler diese sind, desto leichter wird der Inhibitor an der Oberfläche adsorbiert und zeigt damit besseren Schutz vor Säureangriff.

Neben den stickstoffhaltigen Korrosionsinhibitoren werden weiteren organischen Verbindungen Inhibitoreffekte zugeschrieben.

Von Aksut<sup>162</sup> wurde Propargylalkohol als Korrosionsinhibitor für Aluminium in wäßriger Lösung untersucht.

Für die Korrosionsinhibierung von Aluminiumpigmenten erscheinen nach Arbeiten von Müller<sup>163</sup> folgende drei Substanzklassen aussichtsreich:

## Korrosionsinhibitoren

- Verbindungen mit einer phenolischen Hydroxygruppe (2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, Phenol)
- Verbindungen mit zwei oder drei phenolischen Hydroxygruppen (Brenzcatechin, Derivate der Pyrogallsäure, Hydrochinon)
- Verbindungen mit Endiol-Strukturelementen (Ascorbinsäure, Fructose)

Allen diesen Verbindungen ist eine mehr oder minder reduzierende Wirkung durch phenolische Hydroxygruppen bzw. Endiol-Strukturelemente gemeinsam. Außerdem sind viele Verbindungen Chelatkomplexbildner. Chelatbildner werden auch in den Arbeiten von Kuznetsov und Bardasheva<sup>164</sup> als Korrosionsinhibitoren für Stahl und Aluminium beschrieben.

Weitere Chelatkomplexbildner wie Ester der Gallsäure<sup>165</sup>, Zitronen- und Polyacrylsäure<sup>166</sup> wurden untersucht.

Khamis<sup>167</sup> untersuchte die Kondensationsprodukte von Furfurylaldehyd, Crotonaldehyd und Methylvinylketon als Korrosionsinhibitoren für Aluminium im alkalischen Medium untersucht.

In weiteren Arbeiten wurde der Effekt von organischen Säuren und Basen auf die Korrosion von Aluminium in salzsaurer Lösung untersucht<sup>168</sup>. In diesem Zusammenhang sind die Arbeiten von Shulman und Bauman<sup>169</sup> zu nennen, in denen die Wirkung von Salzen organischer Säuren für den Korrosionsschutz auf Aluminium untersucht wurden. In die Reihe dieser Untersuchungen gliedert sich eine Arbeit von Monticelli et al.<sup>170</sup> zur Untersuchung von oberflächenaktiven Stoffen als Korrosionsinhibitoren ein.

Speziell für para-substituierte Benzoate wurde der sterische Einfluß auf die Inhibitorwirkung von Mourad et al.<sup>171</sup> untersucht.

Nicht nur Säurederivate, sondern auch Derivate des Furans<sup>172</sup> und des Catechols<sup>173</sup>, sind für den Korrosionsschutz von Aluminium geeignet.

Von besonderem Interesse für den Korrosionsschutz von Aluminium sind polymere Verbindungen. So werden von Lomakina et al.<sup>174</sup> Heteropolyanionen als Korrosionsinhibitoren beschrieben.

Von Sugama et al.<sup>175</sup> wurden Polymetallosiloxane als Korrosionsinhibitoren untersucht.

## Korrosionsinhibitoren

Organofunktionelle (Amino-, Methacryl- und Epoxygruppen) Silane werden häufig als Haftvermittler eingesetzt. Bereits 1971 untersuchten Hartlein et al.<sup>176</sup> die Haftung und korrosionsinhibierende Wirkung von verschiedenen Organosiloxan-Blockcopolymeren und kamen zu dem Ergebnis, daß diese gute Adhäsive auf Glas und Aluminium sind. Weitere Blockcopolymere werden in der Patentliteratur als Bestandteil von korrosionsschützenden Überzügen beschrieben<sup>177,178,179</sup>.

Das in der Dentaltechnik eingeführte Silicoater-Verfahren verwendet Silane als Haftvermittler. Dabei werden silikatische Zwischenschichten als Übergang von anorganischem Substrat zum Kunststoff gebildet. Das Silicoater-Verfahren wird in zwei Techniken ausgeführt:

1. flammenpyrolytische Zerlegung einer siliciumorganischen Verbindung
2. Aufbringung eines Silanhaftvermittlers

Bei Aluminium konnte so eine Verbesserung der Naßhaftfestigkeit mit der darüberliegenden Beschichtung beobachtet werden<sup>180</sup>. Im Zusammenhang mit dem Silicoater-Verfahren wird auch von der Silikatisierung der Oberfläche gesprochen<sup>181</sup>.

Von Walker<sup>182</sup> wurde die Haftfestigkeit von Epoxidharz- und Polyurethanbeschichtungen auf Metallen wie Al, Baustahl, Cd, Cu und Zink untersucht.

In weiteren Arbeiten von Sugama wurden Pektinopolymere<sup>183</sup> und Stärke<sup>184</sup> mit gepfropften Organosiloxanen für den Korrosionsschutz von Aluminium untersucht.

In diesem Zusammenhang sind die Arbeiten von Solymos<sup>185</sup> et al., in denen Silikone und stickstoffhaltige Verbindungen untersucht wurden, zu nennen. Des weiteren wird auch die Plasmapolymerisation von Tetraethoxysilanen für den Korrosionsschutz von Aluminium angewandt<sup>186</sup>.

Neben den Silikonen sind noch andere Polymere für den Korrosionsschutz interessant. Speziell für Aluminiumpigmente eignen sich Saccharidderivate<sup>187</sup> als Inhibitoren.

Zu den natürlich vorkommenden Inhibitoren gehören die von El Horsary<sup>188</sup> untersuchte Molasse und die von Seliman et al.<sup>189</sup> verwendeten Natriumbaumwollsulfonate. Von Sugama<sup>190</sup> wurde mit Cer modifizierte Kartoffelstärke als Primer getestet. Neben der Verbesserung des Korrosionsschutzes konnte außerdem eine Verbesserung der Haftung zu PUR-Lacken erreicht werden.

Für Aluminiumpigmente sind Styrol-Maleinsäure-Copolymere<sup>191</sup> zur Korrosionsinhibierung geeignet.

## Korrosionsinhibitoren

Speziell für beschichtete Aluminiumsubstrate existieren Untersuchungen zu Polysilazan-Derivaten<sup>192</sup>.

1979 berichteten Glaser et al.<sup>193</sup> von einem Epichlorhydrin-Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymer, welches nach Umsetzung mit Polyethylenimin auf Zink, Aluminium und deren Legierungen in 15% Salzsäure einen guten Korrosionsschutz zeigte.

Besonders in letzter Zeit ist Polyanilin<sup>194,195</sup> als leitfähiges Polymer für den Korrosionsschutz von Aluminium interessant geworden.

Seit 1996 wird unter dem Handelsnamen 'Ormecon'<sup>196</sup> ein Polyphenylenamin und Polyanilin angeboten. Es handelt sich um ein Salz das in drei Oxidationsstufen vorliegt. Da es unlöslich und nicht schmelzbar ist, wird es feindispersiert als Beschichtung angewendet. Die Wirkung beruht nach Firmenforschern darauf, daß der Kunststoff mit einem Redoxpotential nahe Silber die Metalloberflächen veredelt und außerdem auf der Metalloberfläche zu einer schützenden Metalloxidschicht führt. Von Zarras et al.<sup>197</sup> wurde Poly(2,5-bis(N- methyl-N-alkylamino)-phenylenvinyl)en auf seine Inhibitorwirkung getestet.

### 3.3.2 Chromfreie Verfahren

Für Aluminiumoberflächen haben sich bisher die verschiedensten Chromatierverfahren in Bezug auf den geforderten Korrosionsschutz und die Haftvermittlung behaupten können. Die bei den Chromatierprozessen anfallenden chromhaltigen Schlämme und Aerosole und die Anwesenheit der Chromverbindungen beim Aluminiumrecycling sind aus ökologischer Sicht bedenklich. Deshalb wurde in den letzten Jahren zunehmend nach chromfreien Verfahren zur Vorbehandlung von Aluminium gesucht.

Neuentwicklungen sind Mischoxide, Redoxsysteme, organische Polymere und anorganische Schichtbildner<sup>198</sup>. Zu den Mischoxiden gehören Titan- und Zirkonium-Verbindungen, die neben der Oxidbindung zwei Valenzen für die Bindung der Beschichtung besitzen und Barrierschichten bilden. Redoxsysteme mit mehreren Oxidationsstufen oxidieren und passivieren die Oberfläche bei Verletzung ähnlich Chromat. Dazu zählen Cer, Mangan und Cobalt in höheren Oxidationsstufen. Organische Polymere bilden dünne, durch Komplexbildung fest haftende Filme, anorganische Schichtbildner (Molybdate, Vanadate, Silicate) erzeugen dichte Schichten mit guter Lackhaftung.

## Chromfreie Verfahren

Als Ersatz für die Chromatierung werden Verfahren auf Titan- und/oder Zirkoniumfluoridbasis<sup>199</sup>, teilweise modifiziert mit wasserlöslichen Polymeren, angewendet. Positive Entwicklungsergebnisse liegen auch von monomolekularen Haftvermittlungsschichten (self assembling layers) und Cer-haltigen Verfahren vor<sup>200</sup>. Von Deck et al.<sup>201</sup> wird ein Verfahren vorgestellt bei dem Fluorozirkonate und Fluorotitanate in Verbindung mit einem Polymer für den Korrosionsschutz von Aluminium wirksam sind.

Von der Firma Nabu-Oberflächentechnik GmbH wird Nabutan STI/310<sup>202</sup> angeboten. Es handelt sich um ein chromfreies Vorbehandlungsmittel auf der Basis von Titan- und Zirkonium-Verbindungen. Die Applikation kann durch Spritzen, Tauchen oder Walzen erfolgen.

Ein anderes Verfahren<sup>203</sup> beschreibt den Korrosionsschutz durch die Behandlung der Aluminiumoberfläche mit einer Lösung im pH- Bereich von 0 bis 2, welches über Phosphor (V) komplexierte Metalloxoionen des Vanadiums läuft.

Eine andere chromfreie Vorbehandlung des Aluminiums besteht darin, daß das Substrat mit einem chromfreien Inhibitor auf der Basis eines Dihydroxyazo-Salzes vorbehandelt wird<sup>204</sup>.

Ein weiteres chromfreies Verfahren<sup>205</sup> besteht darin, daß die Oberfläche mit einer Lösung von Kieselsäure und Phosphorsäure, welche ein divalentes Anion enthält, behandelt wird.

Verfahren zur Phosphatierung in Verbindung mit einem Polymer werden bereits technisch angewandt<sup>206</sup>. Dazu dient eine Lösung, die verschiedene Phosphate und ein wasserlösliches Harz enthält. Durch Aufbringen dieser Lösung auf die Aluminiumoberfläche wird ein dünner Film erzeugt. Dieser ist für den Korrosionsschutz verantwortlich.

Unter<sup>207</sup> wird ein Verfahren beschrieben, bei dem der Korrosionsschutz durch Verwendung von Heteropolykondensaten der Kieselsäure erreicht wird. Verbindungen des Typs  $X_3Si-O-AlX_2$ ,  $R_mSiX_{4-m}$ , wobei X für verschiedene organische Reste steht und m sich im Bereich von 1 bis 3 bewegt, kommen zur Anwendung.

Die Verwendung von Komplexbildnern für den Korrosionsschutz von Aluminium hat sich bewährt. So wird in<sup>208</sup> eine 50 bis 500 nm dicke Aluminiumoxidschicht in Verbindung mit einem organischen Komplexbildner erzeugt. Die Applikation erfolgt durch einfaches Tauchen im pH-Bereich von 2 bis 7.

## Chromfreie Verfahren

In einem anderen Verfahren<sup>209</sup> wird das Aluminium zur Bildung einer Böhmitschicht in Wasser bei 50 bis 100°C danach in einer Cer-Salzlösung, welche Nitrat enthält, ausgelagert. Dabei werden in der porösen Böhmitschicht Oxide und Hydroxide des Cers gebildet. Diese werden für den guten Korrosionsschutz verantwortlich gemacht. Für die chromfreie Vorbehandlung von Aluminium sind besonders im Automobilsektor die Verfahren Alsurf 404<sup>®</sup> (Zr, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Fluorid, Borsäure) und Surfline 6000series<sup>®</sup> (Zinkphosphatierung, Zn, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F, NO<sub>3</sub>, Ni, Mn, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> als Beschleuniger) der Nippon Paint interessant. Durch die Verwendung von Zr-Verbindungen im Gemisch mit Polyacrylsäure wird eine chromfreie Vorbehandlung in einem „dry-in-place-type“ Verfahren unter der Bezeichnung Surfcoat147/148<sup>®</sup> durchgeführt.

Unter der Bezeichnung Alphos 120 S<sup>210</sup> läuft ein Vorbehandlungsverfahren für Aluminium, welches zu den Titan-initiierten/stabilisierten Phosphatierungsprozessen gehört und von Foster Chemicals entwickelt wurde.

Unter der Bezeichnung Envirox"A"<sup>211</sup> ist ein chromfreies Zweikomponentensystem aus Alfipas 740 (fest) und Alfipas 740/1 (flüssig) im alkalischen Bereich bekannt. Bei diesem Verfahren läuft zunächst eine Beizreaktion. Daran schließt sich die Konversionsschichtbildung an.

Envirox"S" steht für ein Zweikomponentenverfahren auf Titanbasis für die Vorbehandlung von Aluminium (Alfipas 745/Alfipas 746 flüssig/flüssig). Auch bei diesem Verfahren wird zunächst die Oberfläche in einem Beizschritt aktiviert.

Für die Konversionsbeschichtung von Aluminium sind besonders die von der Firma Henkel<sup>212</sup> angebotenen Alodine 4830/31<sup>213</sup>, Alodine 4840 und Alodine 4840 i/o<sup>214</sup> Verfahren interessant.

Bei Alodine 4830/31 und Alodine 4840 i/o handelt es sich um flüssige Zweikomponentenprodukte. Alodine 4840 ist ein flüssiges Einkomponentenprodukt. Bei den Verfahren werden gut wasserlösliche, phosphorhaltige, nichtionische Polymere in Verbindung mit Zirkonverbindungen eingesetzt.

Im Vergleich mit der Gelbchromatierung (Alodine C 6100) schneidet das Alodine 4830/31 und das Alodine 4840 i/o Verfahren nicht schlechter ab. Mit dem Alodine 4840 Verfahren werden sogar bessere Werte im Filiformkorrosionsschutz als bei der Gelbchromatierung erhalten.

Seit einigen Jahren sind chromfreie Primer auf der Basis von komplexen Titansalzen in Verbindung mit Polymeren auf dem Markt<sup>215</sup>.

## Chromfreie Verfahren

Eine andere Möglichkeit der Aufbringung von Korrosionsschutzschichten ist die Polymerisation an der Oberfläche. Diese Verfahren sind meist zweistufig und vorrangig für die Beschichtung von Aluminiumplättchen ausgelegt. In einem ersten Schritt werden niedermolekulare, bifunktionelle Verbindungen adsorbiert. Im zweiten Schritt erfolgt die Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation mit einer niedermolekularen Verbindung oder durch Aufpfropfen eines vorgefertigten Polymers.

In<sup>216</sup> wird ein zweistufiges Verfahren zur Beschichtung von Aluminiumplättchen in Metalllacken beschrieben. In Abb. 3.3.2.1 sind die dafür vorgeschlagenen Strukturen aufgeführt.

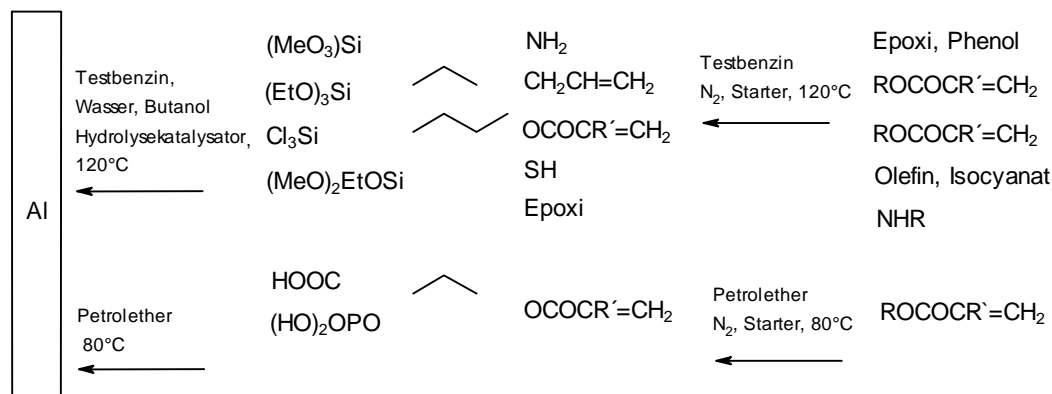


Abb. 3.3.2.1 Möglichkeiten zur Polymerisation auf Al-Plättchen zur Verbesserung des Korrosionsschutzes

Als Hydrolysekatalsatoren eignen sich Phosphorsäure- oder Phosphonsäurederivate. Die Polymerisation wird in organischer Lösung mit Peroxiden oder Azoinitiatoren gestartet.

Ein ähnliches Verfahren wird in<sup>217</sup> beschrieben. Auf einer vorher erzeugten Aluminiumhydroxidschicht wird eine Schicht von Phosphin- oder Phosphorsäurederivaten erzeugt. Die organischen Reste können aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, organische Säuren, Aldehyde, Ketone, Amine, Amide, Thioamide, Imide, Lactame, Aniline, Piperidine, Pyridine, Ester, Lactone, Ether, Alkene, Alkohole, Nitrile, Oxime, Silikone, Harnstoffe, Thioharnstoffe, perfluorierte Gruppen, Silane und Kombinationen dieser Gruppen sein.

Weitere chromfreie Verfahren beruhen auf der anodischen Erzeugung von Schutzschichten. Auch hier hat sich der Zusatz von organischen Materialien bewährt.



## Chromfreie Verfahren

So wird in<sup>218</sup> ein Verfahren zur Anodisation beschrieben. Das Substrat wird während des Prozesses mit einem heterocyclischen, aromatischen Azolderivat mit 16 Kohlenstoffatomen behandelt. Anschließend erfolgt die Behandlung mit einer Fettsäure mit 5 bis 24 Kohlenstoffatomen.

Speziellere chromfreie Verfahren für den Korrosionsschutz von Aluminium sind z. B. das Plasmaätzen<sup>219</sup>. Von Oehr<sup>220</sup> wird ein Verfahren zur Plasmapolymerisation auf der Aluminiumoberfläche nach dem Auftrag eines Primers beschrieben. Als Ausgangsprodukte dienen Vinyltrimethylsilan als Primer (VTMS), Ethylen/Wasserstoff oder Hexamethyldisiloxan (HMDSO). Die besten Ergebnisse wurden mit VTMS als Primer erhalten.

Einen breiten Raum nehmen außerdem Verfahren zur Abscheidung von Schutzschichten über CVD ein. Diese sollen im Rahmen mit dieser Arbeit nicht weiter erläutert werden

Von Roland<sup>221</sup> werden chromfreie Verfahren speziell zur Pulverbeschichtung von Aluminium vorgestellt. Von Berg und Bix<sup>222</sup> werden Beschichtungssysteme beschrieben, die aus der Kombination von Pulver- und Naßlacken bestehen und deren jeweiligen Vorteil nutzen.

Auf Permanganat basierende Konversionsbeschichtungen sind temperaturbeständig und bieten einen fast den Chromsystemen entsprechenden Korrosionsschutz. Für Knetlegierungen oder Gußaluminium, die wenig Kupfer, Zink oder Eisen enthalten, genügt eine einstufige Behandlung von ca. 1 min bei 140 bis 150 Grad F<sup>223</sup>.

Der CLP-Prozeß (Ciba Laser Pretreatment) dient der Vorbehandlung von Metalloberflächen zwecks Herstellung langzeitbeständiger Metallklebverbindungen<sup>224</sup>. Er besteht in einem Sprüh-Primern der Klebflächen inklusive Ablüften und einer Laserbehandlung. Die Klebfestigkeiten auf Aluminium-, Edelstahl- und Titan-Oberflächen sind auch nach Alterung noch sehr hoch (30 MPa).

Auf der Basis von Titan- und Zirkonium-Verbindungen existieren einige neue Vorbehandlungsmethoden für Aluminium<sup>225</sup>. Polyester-Pulversystem lieferten mit der Zirkonium- und der Molybdänvorbehandlung bezüglich Haftung und Korrosionsschutz der Gelbchromatierung vergleichbare Ergebnisse<sup>226</sup>.

## Chromfreie Verfahren

Nach Hamacher<sup>227</sup> könnten die zur Nachpassivierung eingesetzten chromhaltigen Bäder durch chromfreie Systeme auf der Basis von Polyvinylphenolderivaten ersetzt werden.

Von Zabel et al.<sup>228</sup> wurde ein Primersystem auf der Basis von Ketimin/Acetoacetat-Beschichtungen für den Korrosionsschutz von Aluminium vorgestellt.

Die vom Fraunhofer-Institut für Silicatforschung Würzburg entwickelten ORMOCER<sup>229</sup> (Hybride zwischen anorganischen und organischen Polymeren) stellen eine Alternative zur chromfreien Oberflächenbehandlung von Aluminium dar. Sie können über den Sol-Gel-Prozess durch Hydrolyse und Kondensation von Alkoxiden vorwiegend des Si, Al, Ti und Zr hergestellt werden und bilden ein anorganisches Netzwerk mit organischen Gruppen. Bisher konnte jedoch die Haftung zwischen ORMOCER-Grundierung und der Deckschicht nicht befriedigen.

Unter Ausnutzung des Sol-Gel-Prozesses werden anorganisch-organische Verbunde (Ormocers) von Wagner et al.<sup>230</sup> beschrieben. Dabei werden durch gezielte Hydrolyse und Kondensation von epoximodifizierten Alkoxiden in Gegenwart von Fluoriden stabile Sole erhalten. Diese können durch Spray- oder Dip-Coating appliziert werden.

### 3.3.3 Latices für den Korrosionsschutz von Aluminium

Für den Korrosionsschutz von Aluminium haben sich in der Praxis mehrere Verfahren durchgesetzt. Dabei wird oft ein Polymerlatex in Verbindung mit anderen Vorbehandlungsverfahren und Zusatzstoffen verwendet.

Von Kadooka<sup>231</sup> wird ein Verfahren beschrieben, bei dem zuerst die Aluminiumoberfläche allein oder in Gegenwart organischer Säuren, wie Malonsäure, anodisiert wird. Danach wird mit einem Polymerlatex aus Ethyl- und Methylacrylat (FK=20 wt%) beschichtet.

Von Lebedeva und Shitov<sup>232</sup> wird ein Verfahren zum temporären Korrosionsschutz von Aluminium mit einem Latex beschrieben.

Für den Korrosionsschutz von Aluminiumpigmenten wird von Bruylants et al.<sup>233</sup> ein Verfahren vorgestellt bei dem ein anionisch stabilisierter Acryllatex im Gemisch mit einem Metallpigment, Phosphonsäurederivaten und einem hydroxygruppenhaltigen Polymer verwendet werden. Für den korrosionsschützenden Effekt wird die Phosphonsäure verantwortlich gemacht.

Für den Anstrich von Bomben der U.S. Air Force werden zink- und aluminiumhaltige wasserlösliche Acryllatexes verwendet. Damit wird auch nach 5 Jahren noch ein ausreichender Korrosionsschutz gewährleistet, so daß der vorgeschriebene Neuanstrich nach dieser Zeit entfällt<sup>234,235</sup>.

Von Grot<sup>236</sup> et al. wird die Verwendung eines Latex auf Acrylatbasis in Verbindung mit Phosphorsäure und Phthalsäureestern beschrieben. Dabei werden verschiedene vernetzte und unernetzte Acrylatlatices eingesetzt.

Hawker et. al.<sup>237</sup> beschäftigen sich mit der Applikation von anionischen Neoprenlatices und Polyvinylidenfluoridlatices in Verbindung mit ZnO.

Eine verbesserte Alkalibeständigkeit durch die Beschichtung von Aluminium mit einem durch Epoxi- und Isocyanatoligomeren modifizierten anaphoretisch abscheidbaren Latex wird von Korshunova et al.<sup>238</sup> beschrieben. Der applizierte Latex zeigte auf vorher phosphatierten Oberflächen die beste Wirkung.

Mosser et al.<sup>239</sup> untersuchten ein Verfahren zur Verbesserung des Korrosionsschutzes auf Aluminium. Dabei wird eine wäßrige Lösung eines Phosphates in Verbindung mit einem polymeren Harz, welches in der wäßrigen Phase dispergiert ist und einem Korrosionsinhibitor enthält, verwendet. Als Korrosionsinhibitoren werden Chrom, besonders Dichromat, und Molybdänionen zugegeben. Zu den genannten Komponenten wird außerdem noch ein Polymerlatex

## Latices für den Korrosionsschutz

aus Poly(vinylidenfluorid) gegeben. Diese Mischung wird bei 175° F getrocknet und bei 525° F für 30 min ausgehärtet. Der Überzug zeigte hervorragende Haftung für Beschichtungen und ohne weitere Beschichtung sehr gute Testergebnisse im Salzsprühtest.

Von Benton und Weinert<sup>240</sup> wird ein Verfahren zur Selbstabscheidung von Polymerlatices beschrieben. Die zu behandelnden Werkstücke werden 2 bis 10 mal in eine Dispersion getaucht. Der abgeschiedene Latex wird nachher verfilmt.

Speziell für den Coil Coating Bereich wurden verschiedene Beschichtungen auf der Basis von Polymerlatices für Aluminium untersucht<sup>241</sup>. So wurden Silikonpolyester, PVC-Plastisole, Acryllatices und Poly(vinylidenfluorid) getestet.

Bei einem Verfahren nach Bradley et al.<sup>242</sup> wird die Behandlung von Aluminium und Aluminiumlegierungen während der Zinkchromatierung mit verschiedenen Polymeren angewandt. Als Polymere werden Acrylsäureethylacrylat-co-methylmethacrylat in Verbindung mit Dimethylaminoethanol und Hexakis(methoxy-methyl)melamin zur Vernetzung verwendet.

Kurata und Takahashi<sup>243</sup> verwenden carboxylierte Latices, Epoxide und Thioharnstoffe als Klebstoff zwischen Aluminium und Holz. Es wurde festgestellt, daß sich derartige Beschichtungen günstig auf den Korrosionsschutz auswirken.

Von Ota<sup>244</sup> wird die Beschichtung von Metallicpigmenten mit Latices durch Erhitzen beschrieben.

Hydrophobe Beschichtungen auf Aluminium wurden von Samejima et al.<sup>245</sup> erzeugt. Dazu wird das Aluminiumsubstrat mit einem wasserlöslichen Harz, einem wasseradsorbierenden Mikrogel und Ammoniumzirkonylcarbonat behandelt.

Die katodische Abscheidung von isocyanatvernetzten Mikrogelen für den Kantenkorrosionsschutz wird von Uhlianuk<sup>246</sup> und Valko et al.<sup>247</sup> beschrieben. Für vernetzte Mikropartikel aus Allylmethacrylat und Butylacrylat in Verbindung mit kationisch abscheidbaren Beschichtungskomponenten wird von Tanaka et al.<sup>248</sup> ein Verfahren zum verbesserten Kantenkorrosionsschutz vorgestellt.

Ein weiteres Verfahren zur kationischen Abscheidung verschiedener Harze wird von Hattori et al.<sup>249</sup> beschrieben. Dabei werden verschiedene aminomodifizierte Epoxyharze in Verbindung mit geblockten Isocyanaten (z.B. IPDI) und Acrylharzen (z.B. Butylmethacrylat-Hydroxyethylmethacrylat-Styrol-Copolymere) katodisch abgeschieden und dadurch ein verbesserter Korrosionsschutz erreicht.

## **Latices für den Korrosionsschutz**

Matsuda et al.<sup>250</sup> beschreiben ein Verfahren zur Aufbringung von transparenten Antikorrosionsbeschichtungen für Aluminiumfelgen. Dazu wird das vorher chromatierte Teil mit einer Mischung eines filmbildenden Harzes und mit Morpholin neutralisierter Nonylphenylphosphorsäure beschichtet. Nach der Auslagerung in HCl und anschließender Lagerung bei 40 bis 45°C in einer Klimatestkammer bei 70-75% relat. Luftfeuchte konnten keine Korrosionserscheinungen festgestellt werden.

## 3.4 Organische Schutzschichten auf Aluminiumsubstraten

### 3.4.1 Haftung

Die Haftung stellt ein Maß für den Widerstand dar, den eine Beschichtung dem mechanischen Ablösen von einem Untergrund entgegensetzt<sup>251</sup>.

Besonders bei der Beschichtung von metall- oder metalloxidischen Substraten in der Lackindustrie kommt diesem Problem große Bedeutung zu. Zur theoretischen Beschreibung der Haftungsphänomene wurden im Laufe der Zeit verschiedene Theorien entwickelt<sup>252,253,254</sup>. Diese gehen von verschiedenen Wechselwirkungen aus. In Abb. 3.4.1.1 wird ein Überblick der Theorien gegeben.

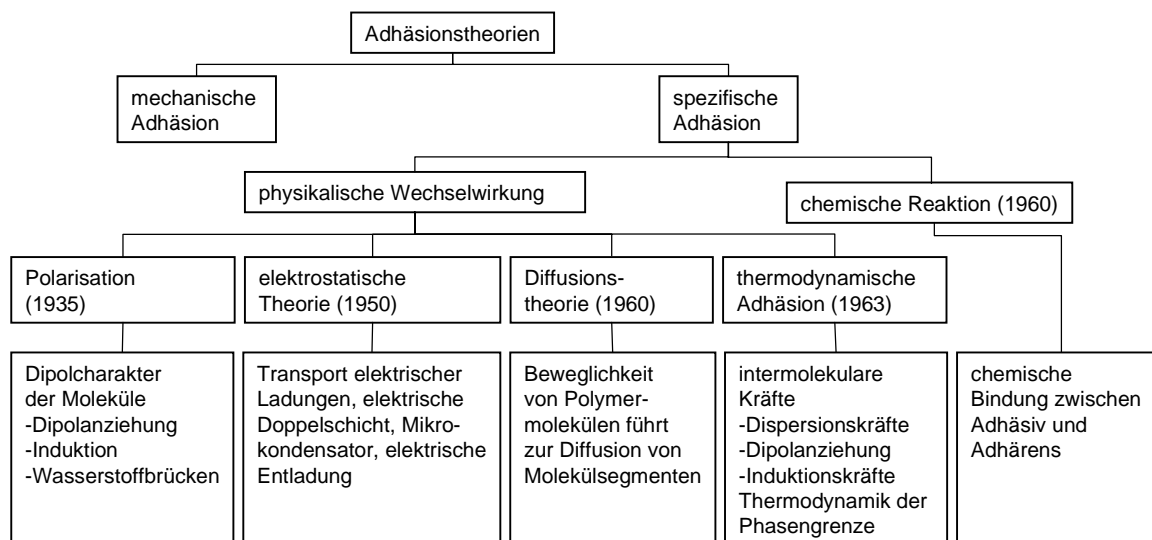


Abb. 3.4.1.1 Überblick der verschiedenen Adhäsionstheorien<sup>255</sup>

Die *mechanische Bindungstheorie*<sup>253,256,257,258</sup> geht von der mechanischen Verklammerung der Beschichtung mit dem Untergrund aus. Damit kann die verbesserte Haftung von z.B. Lackierungen oder Klebungen durch das mechanische oder chemische Aufrauen des Untergrundes erklärt werden. Damit läßt sich auch die gute Haftung von Lacken auf Chromat- und Phosphatschichten verstehen.

Mit der *Diffusionstheorie*<sup>259,260</sup> kann die Haftung zwischen Polymeren beschrieben werden. Die Haftung wird dabei durch gegenseitige Durchdringung auf Grund der Diffusion von Kettensegmenten an der Grenzfläche (Interdiffusion) beschrieben. Das Modell ist weniger geeignet, die Haftung von Polymeren auf metall- bzw. metalloxidischen Substraten zu beschreiben.

## Haftung

Die *elektrostatische Theorie* geht nach Deryaguin et al.<sup>261</sup> Von der Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Untergrund aus. Dieses Konzept wurde von Fowkes<sup>262,263,264</sup> durch die Annahme von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen erweitert. Damit wird z.B. die gute Haftfestigkeit von Copolymeren mit Acryl- oder Maleinsäureeinheiten auf Metalloxidoberflächen erklärt. Den Carboxylatgruppen wird dabei eine negative und der Metalloberfläche eine positive Ladung zugeschrieben.

Die breiteste Zustimmung hat die *Adsorptionstheorie*<sup>265,266,267,268</sup> gefunden. Neben der elektrostatischen Wechselwirkung werden noch andere Wechselwirkungen zwischen den Substraten berücksichtigt. So werden VAN-DER-WAALS-, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und primäre chemische Bindungen mit einbezogen. Damit lassen sich kovalente Anbindungen von Silanen auf Stahl und Aluminiumoberflächen beschreiben<sup>269,270,271,272</sup>. Arslanov<sup>258</sup> beschreibt damit die Anbindung von Epoxiden an Aluminiumoberflächen durch Reaktion mit den Hydroxylgruppen auf der Metalloberfläche.

Für die Anbindung von Polymeren auf Oberflächen wurde von Funke<sup>273,274</sup> das Kooperationsprinzip entwickelt. Danach sollten Polymere mit polaren Haftgruppen ein möglichst steifes Rückgrad besitzen. Die Beweglichkeit der Haftgruppen wird eingeschränkt. Die Folge ist, daß sich die Haftgruppen bei der Anbindung kooperativ verhalten.

Für das Verständnis der Haftung auf Substraten ist es wichtig, eine Vorstellung von der Beschaffenheit der zu beschichtenden Oberfläche zu haben.

Für die Oberfläche von Aluminium wird das in Abb. 3.4.1.2 dargestellte Modell vorgeschlagen.

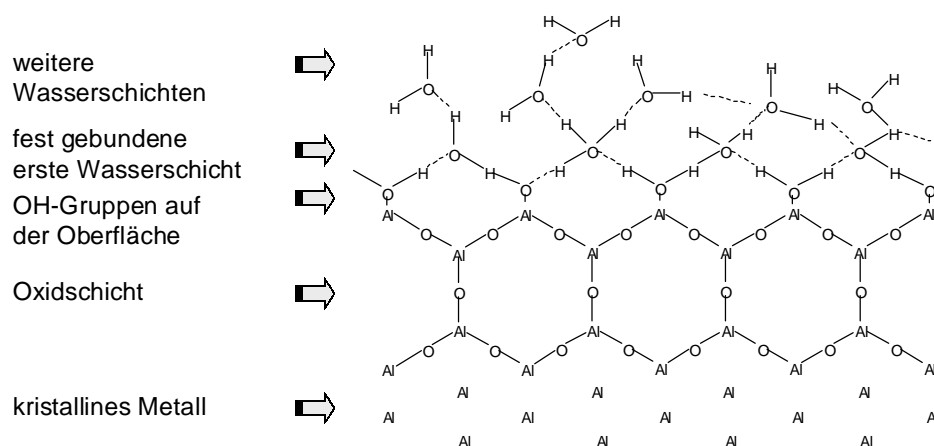


Abb. 3.4.1.2 Modell der Aluminiumoberfläche

## Haftung

Auf der Aluminiumoberfläche befinden sich mehrere fest gebundene Lagen Wasser. Diese sind in die Oxidschicht eingebaut.

Aus der Darstellung geht hervor, daß speziell für die Oberflächenchemie die Beschaffenheit der Aluminiumoxidschicht eine Rolle spielt. Grundlegende Modellvorstellungen wurden von Bruyn<sup>275</sup> für die Grenzfläche fest-flüssig in wäßrigen Medien erarbeitet.

Von Somasundaran<sup>276</sup> wurden Untersuchungen an Aluminiumoxiden angestellt. Es zeigte sich, daß die Oberfläche unterhalb pH=8 positiv, zwischen 9 und 9,4 neutral und über pH=10 negativ geladen ist. Von Bellmann et al.<sup>277</sup> wurden zur Bildung einer dicken Oxidschicht AlMg1-Bleche in kochendem Wasser ausgelagert und anschließend positive Zetapotentiale im Neutralbereich gemessen. Die Anbindung von Alkylphosphonsäuren auf AlMg1-Oberflächen wird mit einer Säure-Base-Wechselwirkung entsprechend Abb. 3.4.1.3 erklärt<sup>278</sup>.

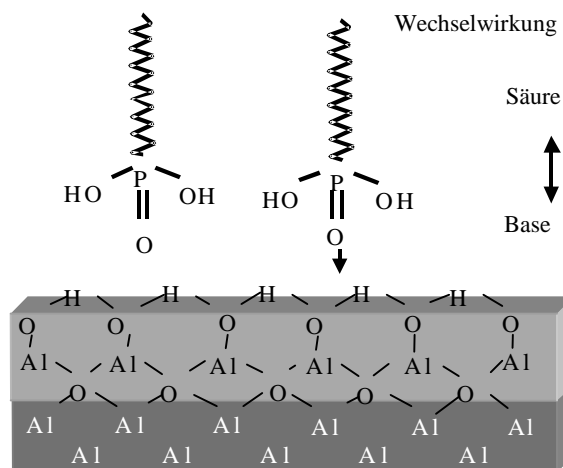
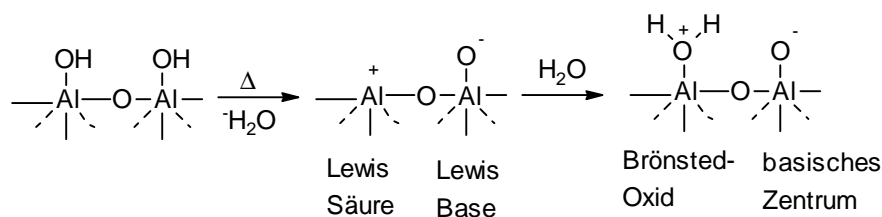


Abb. 3.4.1.3 Säure-Base Wechselwirkung von Phosphonsäure und Aluminiumoberfläche

Von Piedra und Fitzgerald<sup>279</sup> wurde die Adsorption von Tensiden an Aluminiumoxiden in flüssiger Phase mit verschiedenen Methoden untersucht. Demnach physisorbieren die Tensidionen durch elektrostatische Wechselwirkungen mit der Aluminiumoxidoberfläche.

Die Entstehung von Säure- und Basezentren an Aluminiumoxiden wird von Bohl und Parera<sup>280,281</sup> durch Dehydratation von Aquoxiden beschrieben. Nach Khulbe<sup>282</sup> läßt sich dafür folgender formaler Mechanismus annehmen:





Demnach werden Aluminiumatome an der Oberfläche als LEWIS-Säurezentren angesehen. Die Verteilung der Säurezentren ist nach Juscenko<sup>283</sup> gleichmäßig. Von Olodovskij<sup>284</sup> wurden Vorstellungen zur Wechselwirkung des an der Oberfläche adsorbierten Wassers erarbeitet.

Affrosmann et al.<sup>285</sup> stellen ein Modell zur Wechselwirkung von Aminoalkoholen mit Aluminiumoxidoberflächen entsprechend Abb. 3.4.1.4 vor.

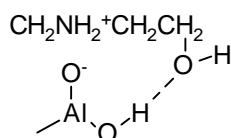


Abb. 3.4.1.4 Wechselwirkung von Aminoalkoholen mit Aluminiumoxidoberflächen

Die Adsorption wird hierbei durch das Auftreten von LEWIS- sauren und basischen Gruppen erklärt.

Von Chen und Furusawa<sup>286</sup> konnten unterschiedliche Adsorptionstendenzen für Polystyrol (PSt) und mit Iminoendgruppen versehenem Styrol (PSt-X) an  $\alpha$ - und  $\gamma$ - Aluminiumoxid nachgewiesen werden. Die Basizität der Iminoendgruppen wird für die bessere Adsorption an  $\alpha$ -Aluminiumoxid verantwortlich gemacht.

Zur theoretischen Behandlung der Adsorption von polymeren Partikeln an feste Oberflächen siehe nächstes Kapitel.

## 3.4.2 Wechselwirkung von Partikeln

Die Wechselwirkungen von gleich oder ungleich geladenen Ionen können mit Hilfe des COULOMB-schen Gesetztes beschrieben werden. Für die Wechselwirkung von geladenen Partikeln im wäßrigen Medium kann dieses nicht angewandt werden. Das läßt sich damit erklären, daß an der Phasengrenze Wasser/Partikel Ladungsträger angelagert und in beide Richtungen ausgetauscht werden können. An der

## Wechselwirkung von Partikeln

Partikelgrenzfläche sind somit viele Ladungsträger anzutreffen. Diese bedingen ein Potential der Oberfläche in Bezug auf die ausgedehnte flüssige Phase.

Zur Beschreibung der Grenzfläche dient das Modell der elektrischen Doppelschicht. Entsprechend Abb. 3.4.2.1 wird zwischen Stern-Schicht und diffuser Doppelschicht unterschieden.

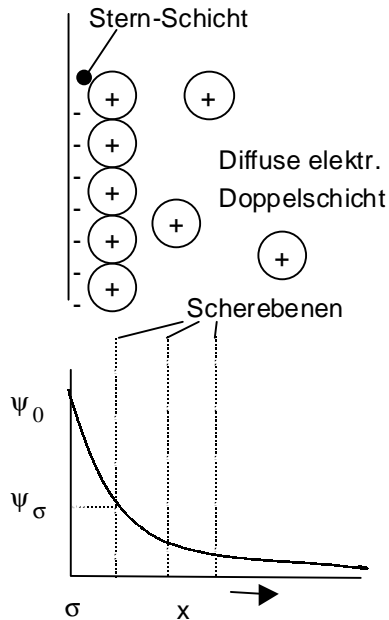


Abb. 3.4.2.1 Modell der elektrochemischen Doppelschicht

Die Verteilung der Ionen in der diffusen Doppelschicht wird durch die BOLTZMANN-Verteilung beschrieben.

$$n_i(x) = n_i(\infty) \exp\left(-\frac{z_i e \Psi(x)}{kT}\right) \quad \text{Gl. 2}$$

Wobei  $A_i = z_i e \Psi(x)$  die Arbeit darstellt, die nötig ist, ein Ion aus der Lösung in die Doppelschicht zu überführen. Außerdem ist:

$$x = \frac{1}{\chi} \quad \text{mit} \quad \chi = \left[ \frac{4\pi e^2 \sum n_i(\infty) z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon kT} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Gl. 3}$$

e...Elementarladung

$n_i(\infty)$ ...Anzahl der Ionen/cm<sup>3</sup> außerhalb der Doppelschicht

$z_i$ ...Ladungszahl

## Wechselwirkung von Partikeln

Die Variable  $\chi$  wird als DEBYE-HÜCKEL-Parameter bezeichnet. Dieser beschreibt den Potentialabfall im Abstand  $x$  der diffusen Doppelschicht. Außerdem lässt sich die Raumladungsdichte zu

$$\rho(x) = \sum_i z_i e n_i(x) \quad \text{Gl. 4}$$

ausdrücken. Die räumliche Verteilung des Potentialgefälles ist über die POISSON-sche Beziehung definiert.

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi \rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon} \quad \text{Gl. 5}$$

Damit ergibt sich die Fundamentalgleichung der diffusen Doppelschicht.

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon_0 \epsilon} \sum_i z_i e n_i(\infty) \exp\left(-\frac{z_i e \psi(x)}{kT}\right) \quad \text{Gl. 6}$$

Der Ausdruck wird als POISSON-BOLTZMANN-sche Beziehung bezeichnet. Durch erste und zweite Integration mit den sinnvollen Randbedingungen  $x \rightarrow \infty$ ,  $\psi = 0$  mit  $\frac{d\psi}{dx} = 0$  in Richtung der Lösung und mit  $x = 0, \psi = \psi_0$  unmittelbar an der Partikeloberfläche lässt sich ein Ausdruck für das Potential in Abhängigkeit des Abstandes  $x$  finden.

$$\psi(x) = \frac{2kT}{z_i e} \ln \left[ \frac{\left( \exp\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right) + 1 \right) + \left( \exp\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right) - 1 \right) \exp(-\chi x)}{-\left( \exp\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right) + 1 \right) - \left( \exp\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right) - 1 \right) \exp(-\chi x)} \right] \quad \text{Gl. 7}$$

Dieser wird in den meisten Fällen noch vereinfacht zu:

$$\psi(x) = \psi_0 \exp(-\chi x) \quad \text{Gl. 8}$$

## Wechselwirkung von Partikeln

Damit läßt sich der exponentielle Abfall des Potentials in der Doppelschicht erklären läßt.

Wichtiges Ergebnis ist, daß das Potential sowohl vom Potential der diffusen Doppelschicht  $\Psi_0$ , von der Oberflächenladungsdichte und von der Ionenkonzentration in der Lösung abhängt. In der Praxis läßt sich das Potential der diffusen Doppelschicht nur schwer bestimmen. An Stelle von  $\Psi$  wird deshalb oft das elektrokinetische oder Zetapotential  $\zeta$  gemessen. Zur Vereinfachung wird angenommen, daß das Zetapotential direkt hinter der Sternschen Doppelschicht liegt. Das heißt  $\Psi_\delta = \zeta$ . Es ist anzumerken, daß diese Vereinfachung im Prinzip nur für kugelförmige Teilchen mit glatter Oberfläche zutrifft. Bei rauen Teilchenoberflächen kann die Beurteilung des  $\zeta$ -Potentials zu Trugschlüssen führen. Für diese Fälle ist es günstig, neben dem Zetapotential, die Partikelladungszahlen zu bestimmen.

Für kleine Potentiale und kugelförmige Teilchen kann die elektrostatische Wechselwirkungsenergie  $V_{el}$  wie folgt ausgedrückt werden:

$$V_{el} = \frac{8k^2T^2\epsilon_0\epsilon}{e^2z^2} \exp(-\chi d) \left[ \frac{\exp\left(\frac{ze\Psi_\delta}{2kT} - 1\right)}{\exp\left(\frac{ze\Psi_\delta}{2kT} + 1\right)} \right] \quad \text{Gl. 9}$$

Die Wechselwirkung von kugelförmigen Teilchen wurden von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeck näher beschrieben. Darauf gründet sich die DLVO-Theorie. Die Wechselwirkungsenergie der Teilchen setzt sich additiv aus der elektrostatischen Abstoßungsenergie und der Dispersionsenergie zusammen. Für die Wechselwirkungsenergie ergibt sich folgender Ausdruck:

$$V = \frac{8k^2T^2\epsilon_0\epsilon r}{e^2z^2} \exp(-\chi d) \left[ \frac{\exp\left(\frac{ze\Psi_\delta}{2kT} - 1\right)}{\exp\left(\frac{ze\Psi_\delta}{2kT} + 1\right)} \right]^2 - \frac{Ar}{12d} \quad \text{Gl. 10}$$

Die Konsequenz aus dieser Beziehung ist, daß zwischen den Teilchen eine Energiebarriere existiert. Diese verhindert die Annäherung der Teilchen, so lange diese größer als die thermische Energie ist. Außerdem werden sich zwischen

## Wechselwirkung von Partikeln

Partikeln mit höherer Oberflächenladung größere Abstoßungskräfte bemerkbar machen.

Die Wechselwirkung von Partikeln mit Oberflächen wird wesentlich durch die langreichweitigen Wechselwirkungskräfte bestimmt. Danach werden besonders LONDON-, VAN DER WAALS und COULOMB-Wechselwirkungen eine Rolle spielen.

Derartige Abscheidungsprozesse sind derzeit noch nicht in allen Einzelheiten verstanden.

Von Wnek, Gidaspow und Wasan<sup>287</sup> wurde experimentell gezeigt, daß die Abscheidungstendenz vom Zetapotential und von den in den Suspensionen vorhandenen Ionen abhängt. Außerdem kann davon ausgegangen werden, daß die Oberfläche der Partikel generell heterogen und damit auch unterschiedliche Ladungsverteilungen auf der Partikeloberfläche auftreten können. Nach Arbeiten von Rajagopalan und Chu<sup>288</sup> weisen Partikel in Dispersionen nicht alle die gleichen Beweglichkeiten auf, so daß auch dadurch die Abscheidungsprozesse beeinflusst werden.

Von Matijevic, Kuo und Kolny<sup>289</sup> wurde gezeigt, daß selbst kaum nachweisbare Verunreinigungen einen Einfluß auf das Abscheidungsverhalten haben können.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Betrachtung ist, daß die Ladungen der Oberflächen und der Partikel über den Abscheidungsprozeß nicht konstant bleiben. Dazu kommt, daß die Konvektion in der Nähe der Abscheidungszone nicht konstant sein muß.

Von Hsu und Kuo<sup>290</sup> wurde ein Modell entwickelt, daß die Wechselwirkung von kugelförmigen Teilchen, welche von einer ionendurchlässigen Membran umgeben sind mit einer festen Oberfläche beschreibt.

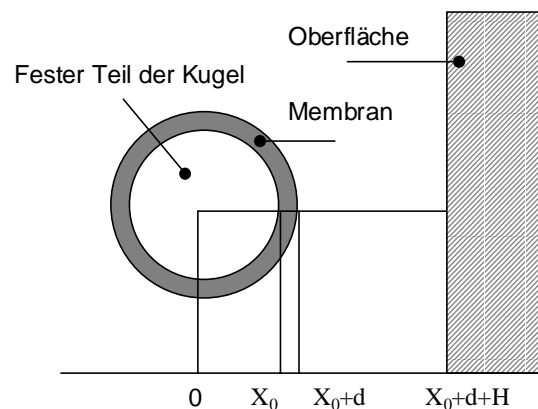


Abb. 3.4.2.2 Modellvorstellung, Wechselwirkung eines geladenen Partikel mit einer festen Oberfläche

## Wechselwirkung von Partikeln

Die Bewegung der Partikel zur Oberfläche wird mit folgendem Ansatz beschrieben:

$$m \frac{dv_p}{dt} = F_D + F_H \quad \text{Gl. 11}$$

Dabei bedeuten  $m$  die Masse des Partikel,  $v_p$  die Geschwindigkeit,  $F_D$  die Kraft entsprechend der DLVO-Theorie und  $F_H$  die hydrodynamische Kraft.

$F_D$  wird als Summe des elektrostatischen Abstoßungspotentials und des VAN DER WAALS-Potentials angesehen. Es konnte gezeigt werden, daß für Partikel mit einer Membran gegenüber festen Partikeln die Adsorption ca. 15% schneller verläuft. Außerdem ist die Abstoßungskraft an einer festen Oberfläche für Partikel mit einer Membran kleiner als für feste Partikel.

### 3.5 Charakterisierungsmethoden

#### 3.5.1 Lichtstreuung

Mit Hilfe der Lichtstreuung können Teilchengrößen aus der Änderung der Streulichtintensität bestimmt werden. Diese Änderungen sind nicht nur von der Teilchengröße, sondern auch von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes, dem Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Licht, der Teilchenform und den physikalischen Eigenschaften der Teilchen abhängig.

Je nach Größe der betrachteten Teilchen treten bei verschiedenen Beobachtungswinkeln unterschiedliche Streulichtintensitäten auf. Zur Abgrenzung werden drei Bereiche unterschieden, die sich mit dem sogenannte MIE-Parameter<sup>291</sup>  $\alpha$  abschätzen lassen.

$$\alpha = \frac{2\pi r}{\lambda} \quad \text{Gl. 12}$$

$r$ ...Teilchenradius

$\lambda$ ...Wellenlänge des einfallenden Lichtes

Für Werte  $\alpha \leq \text{ca. } 0,1^1$ ,  $\alpha \leq 0,15^{292}$  wird das Streuverhalten mit der von RAYLEIGH (1871) entwickelten Theorie beschrieben. Daraus resultiert, daß für Werte um  $\alpha$

## Lichtstreuung

$\leq 0,15$  der mit dieser Theorie erfaßte Teilchendurchmesser bei kleiner  $\lambda/20$  liegt. Für die üblicherweise verwendete Wellenlänge eines He-Ne-Lasers von 635 nm entspricht das Teilchendurchmessern von kleiner 30 nm. In diesem Bereich ist die Streuintensität  $I \sim d^6$ , woraus sich  $I \sim V^2$  ergibt, und  $I \sim \lambda^{-4}$ .

An zwei unterschiedlichen Positionen eines sphärischen Teilchens gestreute Lichtstrahlen haben einen Phasenunterschied, der maximal das Doppelte des Teilchendurchmessers  $d$  beträgt. Destruktive Interferenzen sind wegen des kleinen Teilchendurchmessers nicht möglich. Wegen  $I \sim V^2$  ist es außerdem möglich, das Molekulargewicht für verdünnte makromolekulare Lösungen zu bestimmen.

Die Streulichtintensität kann als winkelunabhängig angesehen werden. Diese Tatsache dient z.B. zur Kalibrierung von Streulichtdetektoren, welche sich in verschiedenen Winkeln zur Einfallsrichtung des Lichtes befinden, auf gleiche Helligkeitswerte.

Für größere Teilchen wird das Streulicht durch Interferenzen abgeschwächt, was bis hin zu destruktiven Interferenzen zweier Lichtstrahlen mit einem Phasenunterschied von  $\lambda/2$  führen kann. Aus diesem Grunde sind die Streuintensitäten winkelabhängig. In Vorwärtsrichtung werden größere Streulichtintensitäten gemessen als in Rückwärtsrichtung. Dieser Effekt wird als MIE-Effekt bezeichnet. Meßtechnisch wird genau diese Richtungsabhängigkeit der Streulichtintensität bei der statischen Lichtstreuung zur Bestimmung von Formfunktionen ausgenutzt. In diesem Bereich ist  $I \sim d^2$ . Dies gilt für  $\alpha$  ca. 0,5, was Teilchendurchmessern von  $\lambda/6$  entspricht (bei  $\lambda=635$  nm ist  $d$  ca. 100 nm).

Zwischen dem RAYLEIGH- und dem MIE-Bereich liegt ein Übergangsbereich, der schwerer erfaßbar ist.

Die Bestimmung von Formfaktoren im Lichtstreuexperiment kann wertvolle Hinweise zur Teilchenform liefern. Da sich die vorliegende Arbeit mit kugelförmigen Teilchen beschäftigt, sollen die Streufunktionen von Kugeln und von globulären Partikeln näher besprochen werden. Letztere werden in neueren Arbeiten von Burchard als sogenannte „soft spheres“ bezeichnet. Für die theoretische Ableitung der Streufunktionen sei auf die Literatur verwiesen. Die Formfaktoren werden als Funktion des Streuvektors  $q$  angegeben. Es gilt:

## Lichtstreuung

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2} \quad \text{Gl. 13}$$

Für kugelförmige Teilchen ist die Streufunktion mit  $u=qr$  ( $r$  steht für den Hartkugelradius !) gegeben durch:

$$P(q) = \left[ \frac{3}{u^3} (\sin(u) - u \cos(u)) \right]^2 \quad \text{Gl. 14}$$

Für soft spheres lautet die Streufunktion mit  $u=\langle r^2 \rangle^{1/2} q$  (in den Streuvektor geht hier der Gyrationradius  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  ein):

$$P(q) = e^{\left( -\frac{1}{3} u^2 \right)} \quad \text{Gl. 15}$$

Werden diese Streufunktionen für verschiedene Teilchengrößen in der Abb. 3.5.1.1 im Polarkoordinatensystem dargestellt, wird die Winkelabhängigkeit der Streustrahlung mit zunehmender Teilchengröße deutlich.

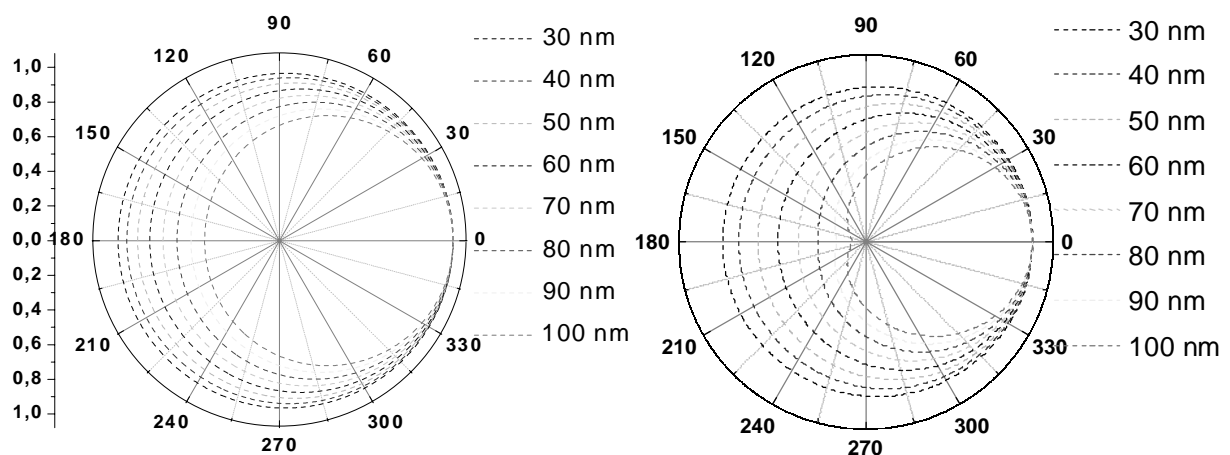


Abb. 3.5.1.1 theoretisch berechnete Streupprofile von Kugeln (li) und soft spheres (re) für verschiedene Radien  $r$

Anhand der Streupprofile kann deshalb für genügend große Partikel zwischen den Teilchenarten unterschieden werden. Für die grafische Auswertung ist es günstiger, die mit  $u^2$  gewichtete Streufunktion gegen  $u$  aufzutragen. Diese Darstellung wird als KRATKY-Plot bezeichnet.

Von Guinier wurde unabhängig von der Teilchengestalt der Streufaktor mit



$$P(q) = 1 - \left( \frac{u^2}{3} \right)$$

Gl. 16

beschrieben. Auch in diesem Fall ist  $u = \langle r^2 \rangle^{1/2} q$ . In diesem Bereich ist die Intensität der Streustrahlung nahezu winkelunabhängig. Aussagen über die Teilchengestalt sind nicht möglich.

Erst für Werte ab ca.  $u=0,8$  macht sich ein Unterschied bemerkbar. Für das normalerweise verwendete Laserlicht mit  $\lambda=632,8$  nm heißt das, daß zwischen kugelförmigen Teilchen und globulären Partikeln ab  $r \geq 40$  nm unterschieden werden kann.

Anzumerken ist, daß in der Praxis Meßungenauigkeiten auftreten können, so daß eine genaue Aussage über die Teilchenform anhand des KRATKY-Plot erst für größere  $u$  und somit  $r \geq 40$  Werte eindeutig möglich ist.

Die dynamische Lichtstreuung liefert einen z-gemittelten hydrodynamischen Radius  $r_h$ . Dagegen wird aus Lichtstreuemessungen nach der statischen Methode ein z-gemittelter Gyrationradius  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  erhalten. Von Burchard wurde das Verhältnis dieser Radien als  $\rho$ -Parameter eingeführt. Der  $\rho$ -Parameter kann Hinweise auf die Struktur des untersuchten Teilchens liefern. So wird für ein kugelförmiges Teilchen ein Radienverhältnis von  $\geq 0,775$  und für polydisperse Knäuelstrukturen von 1,73 vorausgesagt<sup>293</sup>. Dazwischen liegt ein Übergangsbereich.

Durch den Vergleich von hydrodynamischen Radien und Gyrationradien können somit zusätzlich Hinweise auf die vorliegenden Teilchenstrukturen erhalten werden.

### 3.5.2 Dynamische Lichtstreuung - Photonenkorrelationsspektroskopie

Die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) stellt ein dynamisches Streulichtverfahren dar. Mit Hilfe der PCS lassen sich ein mittlerer Teilchendurchmesser  $d_h$ , ein Polydispersitätsindex (PI) und eine Teilchengrößenverteilung bestimmen<sup>294</sup>. Es wird ein z-Mittel des hydrodynamischen Radius  $r_h$  der Probe bestimmt.

Die im Streuvolumen befindlichen Teilchen bewegen sich auf Grund der BROWNSchen Molekularbewegung. Dadurch kommt es zu zeitlichen Änderungen der

## Lichtstreuung

Interferenzerscheinungen und zu Dichtefluktuationen im Streuvolumen. Die Streulichtintensität ist demnach nicht zeitlich konstant.

Da der Diffusionskoeffizient für kugelförmige Teilchen mit dem Teilchendurchmesser über die EINSTEIN-STOKES Beziehung verknüpft ist,

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_h} \quad \text{Gl. 17}$$

D...Diffusionskoeffizient  
k...BOLTZMANN-Konstante  
 $\eta$ ...Viskosität des flüssigen Mediums  
 $r_h$ ...hydrodynamischer Teilchenradius

resultieren für kleinere Teilchen größere Diffusionskoeffizienten, womit sich diese schneller bewegen werden.

Änderungen der Intensitätsschwankungen sind somit größenabhängig. Die zeitliche Änderung der Streulichtintensität wird mit Hilfe eines Korrelators gemessen und eine sogenannte Autokorrelationsfunktion berechnet. An die gemessene Funktion wird eine theoretische Korrelationsfunktion  $g(\tau)$  angepaßt:

$$g(\tau) = \exp(2Dq^2\tau) \quad \text{Gl. 18}$$

D...Diffusionskonstante  
q...Betrag des Streuvektors  
 $\tau$ ...Verzögerungszeit

Entsprechend  $g(\tau)$  werden kleinere Teilchen eine schneller abklingende Korrelationsfunktion liefern.

Die Verzögerungszeit  $\tau$  und der Betrag des Streuvektors  $q$  lassen sich entsprechend Gl. 19 und Gl. 20 berechnen:

$$\tau = \Delta t n \quad \text{Gl. 19}$$

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\vartheta}{2} \quad \text{Gl. 20}$$

$\Delta t$ ...Taktzeit  
n...Anzahl der Kanäle

n...Brechungsindex des Lösungsmittels  
 $\lambda_0$ ...Wellenlänge des Lasers im Vakuum  
 $\vartheta$ ...betrachteter Winkel des Streulichtes

Damit steht in Gl. 18 nur noch der Diffusionskoeffizient als Maß für die Geschwindigkeit der dispergierten Teilchen. Über die EINSTEIN-STOKES Beziehung ist darüber der hydrodynamische Teilchendurchmesser zugänglich.

## Lichtstreuung

Wie gut die theoretisch berechnete Autokorrelationsfunktion an die gemessene Kurve angepaßt werden kann, beschreibt der Polydispersitätsindex (PI). In der Praxis haben sich folgende Einteilungen der Güte des PI bewährt:

PI	Aussage über Partikelgrößenverteilung
0,03-0,06	Nahezu monodispers
0,10-0,20	Enge Verteilung
0,25-0,50	Breite Verteilung
Über 0,5	Meßergebnis nicht aussagekräftig

Tabelle 3.5.2.1 praxisrelevante Einteilung des Polydispersitätsindex (PI) und Bewertung der Partikelgrößenverteilung

Für die Anpassung der Funktion ist die Kumulantenanalyse geeignet. Zur Auswertung wird die nach Abzug der Basislinie und logarithmierte Autokorrelationsfunktion  $g(\tau_i)$  durch einen quadratischen Term in Gl. 21 ausgedrückt:

$$\ln(g(\tau_i) - \text{Basislinie}) = a + b\tau_i + \frac{1}{2}c\tau_i^2 \quad \text{Gl. 21}$$

Für sehr eng verteilte Teilchengrößendurchmesser ergibt sich für die theoretische Autokorrelationsfunktion bei halblogarithmischer Darstellung eine Gerade. Daraus folgt, daß  $c=0$  ist, womit der quadratische Term verschwindet. Aus  $b$  läßt sich die Steigung der Geraden berechnen. Diese ist proportional dem Diffusionskoeffizienten und gestattet somit den Zugang zur Teilchengröße.

Für breite oder sogar bimodale Verteilungen ergeben sich Abweichungen von der Geraden. Damit ist  $c \neq 0$ . Zur Charakterisierung der Abweichung kann die Konstante  $c$  für die Berechnung des PI herangezogen werden. Der PI ist wie folgt definiert:

$$PI = \frac{2c}{b^2} \quad \text{Gl. 22}$$

Allein anhand der mittleren Teilchendurchmesser und dem PI läßt sich jedoch nicht zwischen breiten und bimodalen Verteilungen unterscheiden. Das Ergebnis der bis hierhin besprochenen Kumulanten-Analyse ist lediglich ein mittlerer Teilchendurchmesser.

Für die Bestimmung einer Teilchengrößenverteilung wird darauf zurückgegriffen, daß jede beliebige Teilchengröße eine bestimmte Autokorrelationsfunktion liefert.

Die mathematische Lösung dieses Problems ist sehr komplex. Eine Möglichkeit zur Lösung besteht in der Anwendung des CONTIN-Algorithmus<sup>295</sup>.

Eine andere Möglichkeit bieten Iterationsverfahren. Dabei werden Größenklassen festgelegt und für die jeweiligen Klassen entsprechende Autokorrelationsfunktionen ausgewählt.

### 3.5.3 Partikelgrößenanalyse

Ziel der Partikelgrößenanalyse ist nicht die Messung der Größe von einzelnen Partikeln, sondern die Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen. Zur Charakterisierung werden deshalb Summen- bzw. Dichteverteilungen der Partikelmerkmale bestimmt. Vorausgesetzt wird dabei, daß es sich um diskrete Werte der Partikelgröße und um eine genügend große Anzahl der Partikel handelt.

Bei der Angabe von Partikelgrößen sollte vorab geklärt werden, welche Gestalt diese besitzen. Für kugelförmige Partikel läßt sich die Größe mit dem Durchmesser angeben.

Die Bestimmung der Art der Partikelgrößenverteilung ist sinnvoll, da sich damit die Verteilungsfunktionen über ihre Parameter vollständig beschreiben lassen. So wird es möglich, Verteilungen verschiedener Messungen miteinander zu vergleichen. Es wird vorausgesetzt, daß es sich um gleiche statistische Gewichte der Partikelgrößen handelt.

Partikelgrößenverteilungen können verschiedene Formen aufweisen und lassen sich mit unterschiedlichen Funktionen beschreiben. Zur Beschreibung von linksschiefen Verteilungen eignet sich z.B. eine logarithmische Verteilung nullter Ordnung (ZOLD)<sup>296, f297</sup>. Ein Beispiel für eine rechtsschiefe Verteilung von Partikelgrößen ist die WALLACE-KRATHOVIL-Verteilung (WKD)<sup>298</sup>. Eine Variante der Normalverteilung ist die schiefe Normalverteilung (SND). Mit dieser Funktion können rechts- und linksschiefe Verteilungen beschrieben werden. Eine solche Funktion wird z.B. bei der in der Arbeit verwendeten Auswertesoftware des UV-Detektors an der F-FFF-Apparatur verwendet.

Lassen sich Partikelgrößenverteilungen mit Hilfe einer Normalverteilung beschreiben, so ist es möglich, die gesamte Funktion mit nur zwei Parametern zu beschreiben.

Die in der Arbeit bestimmten Partikelgrößenverteilungen wurden mit Hilfe der F-FFF-Apparatur bestimmt. Der UV-vis-Detektor liefert eine Verteilungsfunktion der mittleren intensitätsgewichteten hydrodynamischen Durchmesser  $d_h$ .

## Lichtstreuung

Für die Auswertung wird eine GAUß-Funktion entsprechend Gl. 23 an die gemessenen Kurven angepaßt.

$$p(d) = \frac{1}{w\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left[\frac{d-\bar{d}}{w}\right]^2} \quad \text{Gl. 23}$$

Als Normierungsbedingung wird die Fläche unter Gl. 23 den gleich 1 gesetzt. So kann ein wahrscheinlichster mittlerer Partikeldurchmesser  $d_h$  und die Breite der Verteilung über die Standardabweichung  $W$  angegeben werden. In Kapitel 4.3.4 werden diese Parameter mit dem Polydispersitätsindex (PCS), der auch ein Maß für die Breite der Verteilung darstellt, verglichen.

### 3.5.4 Fluß-Feld-Fluß-Fraktionierung

Die Fluß-Feld-Fluß-Fraktionierung (F-FFF) eignet sich zur Fraktionierung von Partikeln im Bereich von ca. 10 nm bis hin zu 100 µm. Die F-FFF-Apparatur kann in unterschiedlichen Betriebsarten arbeiten<sup>299</sup>. Diese sind:

- normaler Modus
- sterischer Modus
- hyperlayer Modus

Im folgenden soll nur auf die Trennung von Partikeln im normalen Modus eingegangen werden.

Bei der F-FFF-Apparatur wird ein Kanal zwischen zwei Fritten entsprechend Abb. 3.5.4.1 gebildet.

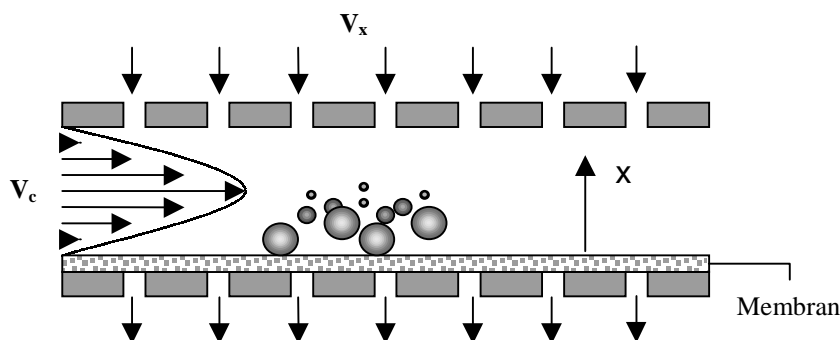


Abb. 3.5.4.1 Modellvorstellung des Trennmechanismus bei der symmetrischen F-FFF

Durch diesen Kanal wird die Trägerflüssigkeit mit Partikeln als sogenannter channel-flow (V<sub>c</sub>) gepumpt. In Querrichtung dazu wird der sogenannte cross-flow (V<sub>x</sub>) erzeugt. An der durch den cross-flow angeströmten Fritte befindet sich eine Ultrafiltrationsmembran. Diese verhindert das Durchspülen der Partikel durch die Fritte. Über das Verhältnis von V<sub>c</sub> zu V<sub>x</sub> kann die Retentionszeit der Partikel bestimmt werden.

Zur Beschreibung der Trennung von Partikeln in der F-FFF Apparatur soll zunächst von Abb. 3.5.4.1 ausgegangen werden.

Der Massetransport einer Komponente J<sub>x</sub> entlang der x-Richtung kann mit Hilfe der allgemeinen Massentransportgleichung in Gl. 24 beschrieben werden.

$$J_x = -D \frac{dc(x)}{dx} + Uc(x)$$

Gl. 24

## Fluß-Feld-Fluß-Fraktionierung

Der erste Term steht für den Transport in x-Richtung durch Diffusion. Mit dem zweiten Term wird der Transport durch den angelegten cross-flow beschrieben. Der auf die angeströmte Fläche A bezogene cross-flow wird mit U bezeichnet.  $c(x)$  ist die Konzentrationsverteilung der Komponente in x-Richtung. Für den Gleichgewichtsfall der beiden Ströme in Gl. 24 kann nach Trennung der Variablen integriert werden. Für die Konzentrationsverteilung  $c(x)$  entlang der x-Richtung ergibt sich :

$$c(x) = c_0 e^{\frac{-x|U|}{D}} \quad \text{Gl. 25} \quad \text{Mit } l = \frac{D}{|U|} \quad \text{ergibt sich} \quad c(x) = c_0 e^{-\frac{x}{l}} \quad \text{Gl. 26}$$

Dabei steht  $c_0$  für die Konzentration der Komponente an der Kanalwand. Die Größe  $l$  wird als mittlere Schichtlage bezeichnet.

Über die STOKES-EINSTEIN-Beziehung gilt für den Diffusionskoeffizienten:

$$D = \frac{kT}{f} \quad \text{Gl. 27}$$

k..... BOLTZMANN-Konstante  
T.....Temperatur

$f$  ist der Reibungskoeffizient. Für diesen gilt:

$$f = 6\pi\eta r_h \quad \text{Gl. 28}$$

$r_h$ ....hydrodynamischer Radius  
 $\eta$ .....Viskosität der Flüssigkeit

Für die Driftgeschwindigkeit ergibt sich der Zusammenhang mit der auf die Komponenten wirkenden Kraft  $F=kT$ :

$$U = \frac{F}{f} \quad \text{damit gilt} \quad l = \frac{kT}{F} \quad \text{Gl. 29}$$

Das bedeutet, daß die durch ein Feld eingestellte Dicke der Komponentenschicht umgekehrt proportional der angelegten Kraft ist.

Wie stark die Komponenten von dem Feld erfaßt werden, läßt sich durch den dimensionslosen Parameter  $\lambda$  ausdrücken. Dazu wird das Verhältnis von effektiver Dicke der Komponentenschicht zur Kanaldicke  $w$  angegeben.

$$\lambda = \frac{l}{w} = \frac{kT}{wF} \quad \text{Gl. 30}$$

Mit Gl. 30 und  $U=V_x/A$  ergibt sich Gl. 31:

$$\lambda = \frac{kTA}{6\pi\eta r_h V_x w} \quad \text{Gl. 31}$$

Gl. 31 macht deutlich, daß die Partikel je nach hydrodynamischen Radius in x-Richtung unterschiedlich getrennt werden. Entsprechend werden sich für kleine  $r_h$  große und für große  $r_h$  kleine effektive Schichtdicken der Partikel einstellen. Die Größe  $\lambda$  wird auch als Retentionsparameter bezeichnet. Sind die Partikel mit unterschiedlichen  $r_h$  in x-Richtung getrennt, müssen diese aus dem Kanal gespült werden.

Dazu wird ein Feld längs dem Kanal angelegt. Für genügend kleine Strömungsgeschwindigkeiten stellt sich ein laminarer Fluß ein. Die Geschwindigkeiten der strömenden Schichten lassen sich mit Gl. 32 beschreiben.

$$v(x) = \frac{\Delta p}{2\eta L} x(w-x) = 6\bar{v} \left[ \frac{x}{w} - \left( \frac{x}{w} \right)^2 \right] \quad \text{Gl. 32}$$

Dabei steht L für die Länge des Kanals,  $\Delta p$  für den Druck entlang des Kanals,  $\eta$  steht für die Viskosität.  $v(x)$  ist die lokale Strömungsgeschwindigkeit.  $\bar{v}$  ist die mittlere Geschwindigkeit im Kanal. Im Kanal bildet sich das in Abb. 3.5.4.1 angedeutete parabolische Geschwindigkeitsprofil aus.

Die entlang der x Richtung verteilten Komponenten werden von Regionen unterschiedlicher Fließgeschwindigkeit erfaßt. Dadurch kommt es zur Trennung der Partikel entsprechend ihrer Größe.

Im Falle der F-FFF werden im normalen Modus zuerst die kleinen Teilchen eluiert. Wichtig ist, daß wegen des Ansatzes des Diffusionskoeffizienten über die STOKES-EINSTEIN-Beziehung die Trennung entsprechend des hydrodynamischen Radius der Teilchen erfolgt.



## Fluß-Feld-Fluß-Fraktionierung

Apparativ ist es möglich, nach dem Trennkanal, zuerst einen UV-Detektor und danach einen Lichtstreuendetektor entsprechend Abb. 3.5.4.2 zu schalten.

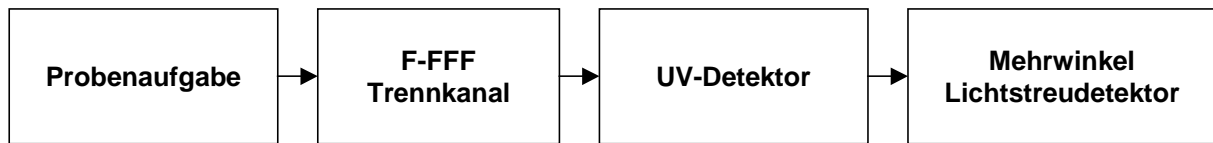


Abb. 3.5.4.2 prinzipielle Detektoranordnung an der F-FFF-Apparatur

Dadurch kann die Detektion der fraktionierten Partikel gleichzeitig und mit unterschiedlichen Methoden erfolgen. Mit Hilfe der Detektoren ist es möglich, in sehr kurzen Zeitabständen eine Partikelgröße zu messen.

Mit Hilfe des UV-Detektors wird aus der Elutionszeit unter Einbeziehung einiger Geräteparameter eine Verteilungsfunktion der mittleren intensitätsgewichteten hydrodynamischen Durchmesser erhalten.

Der Lichtstreuendetektor liefert in kleinen Meßintervallen jeweils gleichzeitig die Intensität der Streustrahlung bei verschiedenen Winkeln. Ergebnis ist ein mittlerer intensitätsgewichteter Gyrationsradius.

Die zur F-FFF Apparatur mitgelieferte Software ermöglicht die Angabe des hydrodynamischen Radius aus den Lichtstremessungen. Die Berechnung beruht auf der Multiplikation des Gyrationsradius mit einem beliebigen Faktor. Der Faktor wird oft, basierend auf den Arbeiten von Burchard, zu 1,29 angegeben. Dies entspricht dem Verhältnis von hydrodynamischen Radius und Gyrationsradius aus Untersuchungen am Modell sogenannter "soft spheres". Die Angabe und der Vergleich des hydrodynamischen Radius mit anderen Meßmethoden erscheint demnach nur sinnvoll, wenn das Verhältnis der Radien bekannt ist.

### 3.5.5 IR-Spektroskopie in Reflexion

Für die Aufnahme von FTIR-Spektren an Oberflächen eignet sich die Grazing-Angle-Technik. Dazu wird die Oberfläche im Winkel von 80° angestrahlt und die Intensität des reflektierten Strahles gemessen.

Durch den flachen Einfallswinkel ist es möglich, sehr dünne Schichten zu vermessen. Ein Vorteil der Methode ist außerdem, daß die Probe nicht zerstört wird. Die Intensität des reflektierten Strahles hängt von der Oberflächenkonzentration der zu untersuchenden Substanzen ab.

## 3.5.6 Rasterelektronenmikroskopie

Über den allgemeinen Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops sei auf die Literatur<sup>300,301</sup> verwiesen. Im Folgenden werden einige Bemerkungen zur Bilderzeugung für die in der Arbeit vorliegenden REM-Aufnahmen ausgeführt. Der Prinzipielle Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops ist in Abb. 3.5.6.1 dargestellt.

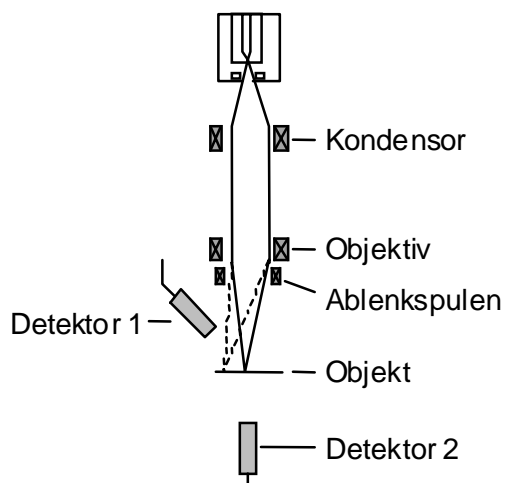


Abb. 3.5.6.1 prinzipieller Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops

Für die Bilderzeugung stehen zwei Sekundärelektronendetektoren zur Verfügung. Es handelt sich um einen Inlens-Detektor, der oberhalb der Objektivlinse angeordnet ist und um einen Kammer-SE-Detektor, der seitlich an der Kammer angebaut ist.

Der Inlens-SE-Detektor ist besonders bei kürzeren Arbeitsabständen wirksam. Das Präparat muß möglichst nahe an der Objektivlinse positioniert werden. Dadurch wird eine gleichmäßigere Ausleuchtung erreicht. Der Detektor erfaßt besonders gut Materialunterschiede der Probe.

Der Kammer-SE-Detektor ist besonders für längere Arbeitsabstände geeignet. Die Ausleuchtung erfolgt seitlich mit Topografiebetonung.

Für die Bilderzeugung werden die beiden Videosignale der Detektoren im Verhältnis von 50:50 gemischt. Dadurch erscheinen die REM-Aufnahmen sehr plastisch.

Besonders bei polymerbedeckten, schlechter leitfähigen Proben ist es notwendig, die Proben mit Au/Pd zu besputtern. Dadurch werden die Probenoberflächen besser leitfähig und Aufladungen vermieden. Die gemischte Besputterung hat den Vorteil, daß keine größeren Au-Kristalle entstehen, die eventuell Anlaß für Fehlinterpretationen im Probenbild geben können.

## Elementverteilungen

Wird eine Präparatestelle vom Elektronenstrahl getroffen, so werden u. a. Röntgenstrahlen aus der Probe emittiert. Das Spektrum der Röntgenstrahlen ist charakteristisch für die elementare Zusammensetzung der Probe in diesem Punkt.

Bei der EDX-Analyse kann ein Energiefilter auf einen bestimmten Spektralbereich gesetzt werden. Die emittierten Röntgenstrahlen die in diesem Fenster liegen können als Zählimpuls registriert werden. Je nach Lage der Energie kann auf ein bestimmtes Element geschlossen werden. Es ist möglich mehrere Energiefenster gleichzeitig auszuwerten.

Die detektierbaren Röntgenstrahlen entsprechen bei den meisten Elementen den K  $\alpha$  und L  $\alpha$  Übergängen.

### 3.5.7 Abbildung von Elementverteilungen

Für die Abbildung von Elementverteilungen kann ein energiegefiltertes TEM (EFTEM) verwendet werden. Prinzipiell wird dabei das Bild durch Elektronenstreuung im Präparat erzeugt. Das Elektronenenergieverlustspektrum weist die in Abb. 3.5.7.1 wiedergegeben Bereiche auf.

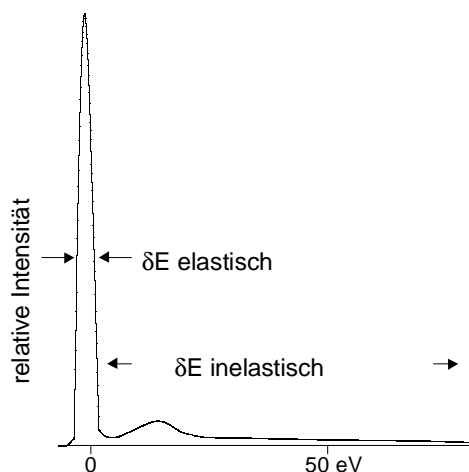


Abb. 3.5.7.1 relative Intensitäten elastisch und inelastisch gestreuter Elektronen

Die transmittierten Elektronen erfahren außer der Winkel- auch eine Energieselection. In einem speziellen Energiefilter werden die Elektronen nach Wellenlänge bzw. Energie dispersiert. Über einen variablen Spalt werden die Elektronen nach ihrem Energieverlust  $\Delta E$  und einer definierten Energiebreite  $\delta E$  gezielt für die Abbildung ausgenutzt.

Zur Abbildung der Elementverteilung wird die elektronenspektroskopische Abbildung mit inelastisch gestreuten Elektronen herangezogen.

## Elementverteilungen

Inelastisch gestreute Elektronen erzeugen ein Dunkelfeldbild von dünnen Präparaten. Der Kontrast wird von der Präparatdicke, der Masse der Präparatstruktur und von dem elementspezifischen Streuquerschnitt beeinflusst.

Für die inelastische Streuung werden aus dem weiten Elektronenspektrum spezifisch gestreute Elektronen mit geringer Energiebreite ausgewählt. Dabei kann strukturspezifischer, phasenspezifischer oder elementspezifischer Kontrast erzeugt werden.

Generell lassen sich entsprechend Abb. 3.5.7.2 die verschieden gestreuten Elektronen mit entsprechenden Hilfsmitteln selektieren.

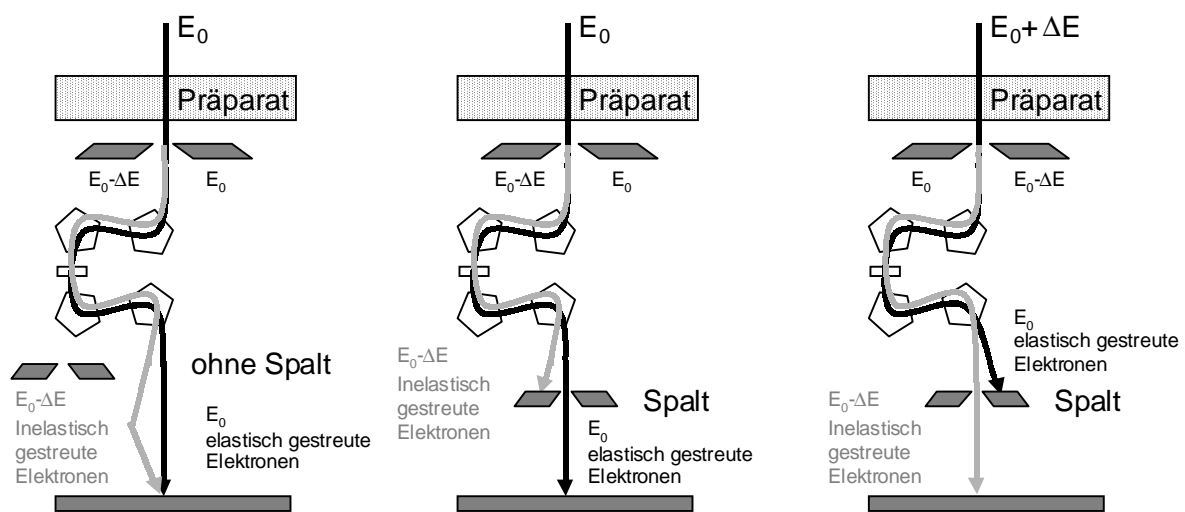


Abb. 3.5.7.2 Elektronenselektion im TEM, globale Abbildung (li), elastische Abbildung (Mitte), inelastische Abbildung (re)

Für die elementspezifische Bildgebung eignet sich die in Abb. 3.5.7.3 veranschaulichte Drei-Fenstermethode.

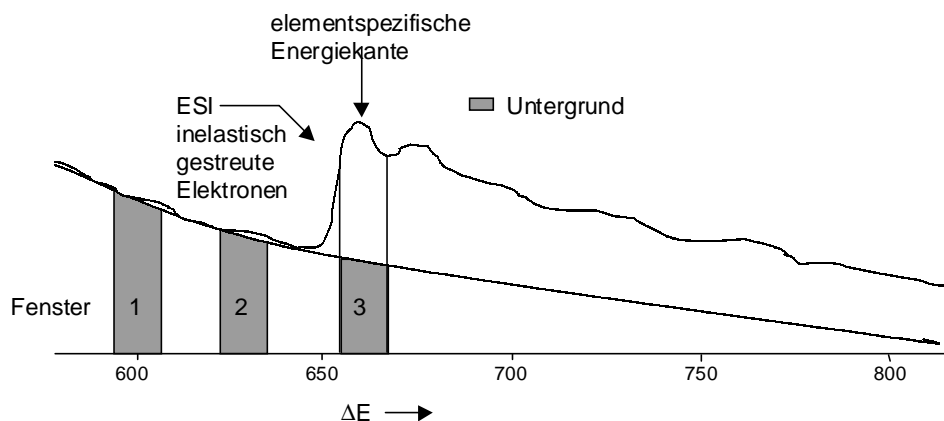


Abb. 3.5.7.3 Prinzip der Drei-Fenstermethode zur elementspezifischen Abbildung

## Partikelladungsbestimmung

Dabei wird aus jeweils drei energiedispersiven Bildern vor, nach und etwa in der Mitte der Absorptionskante ein Bild erzeugt. Durch Überlagerung der Bilder entsteht der elementspezifische Kontrast.

### 3.5.8 Partikelladungsdetektor

Zur Bestimmung der Partikelladungszahlen kann die Polyelektrolyttitration herangezogen werden.

Gegensätzlich geladene ionische Polymere, die auch als Polyelektrolyte<sup>302</sup> bezeichnet werden, können durch Zusammenlagerung Polyelektrolyt-Komplexe<sup>303</sup> bilden. Diese werden auch als Simplexe bezeichnet. Kennzeichnend für diese Verbindungen ist, daß das stöchiometrische Verhältnis von positiv und negativ geladenen Gruppen nahezu 1 beträgt. Für die Bestimmung von Ladungen an negativ geladenen Polymeren eignet sich Poly(diallyl-dimethyl)-ammoniumchlorid (PDADMAC) in Abb. 3.5.8.1.

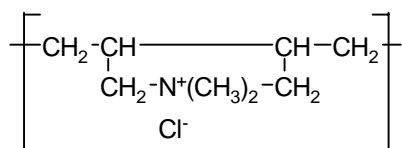


Abb. 3.5.8.1 PDADMAC für die Elektrolyttitration

Der Endpunkt der Titration läßt sich turbidimetrisch, konduktometrisch oder potentiometrisch verfolgen. Zum Aufbau der Meßapparatur und genauerer Erläuterung des Meßprinzips sei auf einen Artikel von Osterhold<sup>304</sup> verwiesen. Ein Vorteil der Methode besteht darin, daß nur polymere Bestandteile bei der Titration erfaßt werden. Eventuell in der Lösung vorhandene Ionen stören die Titration nicht. Die Oberflächenladung  $Q_{A0}$  wird entsprechend Gl. 33 in  $[\mu\text{mol/g}]$  bestimmt

$$Q_{A0} = \frac{VcFf}{mN_A e} \quad \text{Gl. 33}$$

V....zugegesetztes Volumen PDADMAC-Lösung  
c.... Konzentration PDADMAC-Lösung  
f.... Korrekturfaktor  
m... eingewogene Polymermasse  
F.... FARADEY-Konstante  
 $N_A$ .. AVOGADRO-Konstante  
e... Elementarladung

### 3.5.9 Quarzmikrowaagenmessungen

Grundlage der Messung ist die Änderung der Resonanzfrequenz von Schwingquarzen durch Änderung der Masse. Für die Messung werden metallbedampfte AT-Schnitte verwendet. Zur Untersuchung der Adsorptionsvorgänge an der Metalloberfläche werden die Schwingquarze direkt in der Dispersion betrieben. Durch die Abscheidungs Vorgänge ändert sich die schwingende Masse und somit die Resonanzfrequenz des Quarzes. Die Frequenzänderung läßt sich meßtechnisch erfassen.

Die Auswertung der Quarzmikrowaagenmessungen kann mit der von Sauerbrey<sup>305</sup> vorgeschlagenen Gleichung erfolgen.

$$\Delta m = \frac{\Delta f \sqrt{\mu_q \rho_q}}{2A f_0^2} \quad \text{Gl. 34}$$

$\Delta m$  Masseänderung

$\Delta f$  Frequenzänderung

$f_0$  Schwingfrequenz des AT-Schnittes

$\mu_q$  piezoelektrisch versteifter Schermodul des AT-Schnittes ( $2,957 \times 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$ )

$\rho_q$  Dichte von Quarz, ( $2648 \text{ kg m}^{-3}$ )

$A$  Fläche des AT-Schnittes, ( $3,14 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ )

Diese gilt für dünne starre Schichten auf Schwingquarzen. Zur Theorie der Quarzmikrowaagenmessungen sei auf die Arbeit von Bund<sup>306</sup> verwiesen.

### 3.5.10 Beschichtungstests

Die Beurteilung von Stoffen auf ihre korrosionsschützende Wirkung stellt in der Technik ein nicht zu unterschätzendes Problem dar. Natürlich kann die Korrosionsbeständigkeit einer Autokarosserie nach 10 bis 15 Jahren Gebrauch beurteilt werden. Für die Einführung von neuen Produkten sind diese Wartezeiten jedoch nicht akzeptabel. Deshalb haben sich Prüfverfahren durchgesetzt, die schon nach kurzer Zeit Aussagen über das längerfristige Korrosionsschutzverhalten zulassen. Freibewitterungsversuche werden z.B. nach VDA 621-414 für mindestens 12 Monate durchgeführt..

## Beschichtungstests

Ein wichtiger Test ist die sogenannte Salzsprühnebelprüfung nach DIN 50 021 bzw. ISO 7253. Die Testbleche werden dabei in eine Salzsprühkammer gegeben und nach ca. 3 bis 10 Tagen bewertet. Zur Bewertung kommt an beschichteten und vor dem Test angeritzten Proben die unterwanderte Strecke und Blasenbildung an der Lackschicht.

Ein anderer Test wird in Form der Kondenswasserklimaprüfung nach DIN 50 021 durchgeführt.

Verschärfte Varianten, wie der Kesternich Test (Wechselklima in SO<sub>2</sub>-haltiger Atmosphäre) nach DIN 50 018 bzw. DIN ISO 3231, kommen kaum noch zur Anwendung. Die Testergebnisse entsprechen zu wenig den realen Belastungsfällen für Beschichtungen.

Eine Kombination von Kondenswassertest und Salzsprühnebeltest wird in Form eines Klima-Wechseltests nach VDA 641-415 durchgeführt.

Für Aluminiumuntergründe spielt der Filiformkorrosionstest nach DIN ISO 4623 und DIN 65 472 eine Rolle. Die Bleche werden mit Salz behandelt, anschließend getrocknet und im Klimaschrank bei erhöhter Temperatur und Feuchtigkeit gelagert.

Ebenfalls für Aluminium ist der HCl-Test nach DIN 65 472 geeignet. Von Gaszner et al.<sup>307</sup> wird berichtet, daß dieser Test sehr gut mit Ergebnissen der Freibewitterung korreliert.

Neben der Aktivierung mit HCl wird im CASS Test nach DIN 50021 mit Kupferchlorid aktiviert.

Allgemein akzeptiert sind außerdem Freibewitterungstests in küstennahen Gebieten. Der Salzgehalt der Luft begünstigt das Auftreten von Korrosionserscheinungen an beschichteten Aluminiumsubstraten.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Additionsprodukte

#### 4.1.1 Aufbau der Spacer

Für den Aufbau von Spacern war vorgesehen Polyethylenglycole und Polyetherdiolsulfonate mit Isophorondiisocynat (IPDI) umzusetzen.

Zuerst sollte geklärt werden, ob sich mit IPDI gezielt Spacerlängen aufbauen lassen. Zunächst wurde IPDI mit PEG 400 in den in Tabelle 4.1.1.1 angegebenen Molverhältnissen in Aceton unter Rückfluß/5 h umgesetzt.

Bezeichnung	IPDI n [mol]	PEG 400 n [mol]
AX 94	1	2
AX 95	2	3
AX 96	3	4

Tabelle 4.1.1.1 Umsetzung von IPDI mit PEG 400 bei verschiedenen Molverhältnissen

Der vollständige Umsatz des Isocyanates wurde durch das Verschwinden der NCO-Bande IR-spektroskopisch ( $2266\text{ cm}^{-1}$ ) kontrolliert. Die Produkte waren acetonlöslich. Das Aceton wurde mittels Dünnschichtdestillation entfernt.

Von den oligomeren Produkten wurden dampfdruckosmotrisch die Molekulargewichte in Toluol bestimmt. Diese sind in Tabelle 4.1.1.2 den theoretisch berechneten Werten gegenübergestellt.

Bezeichnung	$M_n$ bestimmt [g/mol]	$M_n$ theoretisch [g/mol]	$T_0$ [°C]
AX 94	960	844	-53
AX 95	1700	1644	-39
AX 96	2800	2266	-33

Tabelle 4.1.1.2 gemessene und theoretisch bestimmte Molekulargewichte für die Umsetzung von IPDI mit PEG 400 bei verschiedenen Molverhältnissen

Die Molekulargewichte zeigen eine Abstufung entsprechend den Einwaagen. Über die Einwaage kann demnach das Molekulargewicht bzw. die Spacerlänge eingestellt werden.

Die Umsetzungen zeigen auch, daß sich das IPDI ähnlich dem Hexamethylen-diisocyanat (HDI) verhält. Von diesem ist die Einstellung des Molekulargewichtes bei Umsetzungen mit Diolen hinreichend bekannt. Außerdem kann davon ausgegangen werden, daß die Umsetzung nur bis zum ersten Additionsschritt führt. Die Bildung von höhermolekularen Strukturen durch die



## Additionsprodukte

Verknüpfung von zwei Prepolymeren mit IPDI ist unter den gewählten Bedingungen weitestgehend unterdrückt.

Von den Prepolymeren wurden die Glastemperaturen bestimmt. Die Glastemperatur fällt mit dem Molekulargewicht und steigt mit dem IPDI/PEG 400 Verhältnis.

Für die Umsetzung von Tegomer (DS 3135) mit IPDI wurde die Molmasse dampfdruck-osmometrisch zu 1200 g/mol (theoretische ca. 1000 g/mol) bestimmt.

### 4.1.2 Anbindung der Haftgruppe zum Metall

Für den Aufbau von Haftvermittlern sollten Spacer (z.B. Polyethylenglycole) über ein Diisocyanat mit Hydroxyalkylphosphonsäuren verknüpft werden. Nach Schöps<sup>1</sup> sollte dabei das Isocyanat mit der Hydroxy-Gruppe der Hydroxyalkylphosphonsäure unter Ausbildung einer Urethanstruktur reagieren.

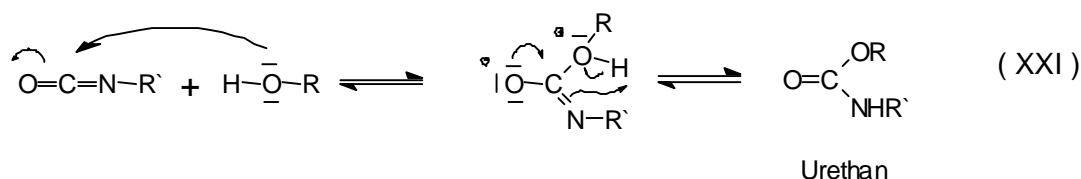
Experimentell wurde jedoch festgestellt, daß bei der Reaktion nahezu äquimolar zur eingesetzten Phosphonsäure CO<sub>2</sub> entsteht. Die Umsetzung läuft demnach nicht wie erwartet ab.

Zum Verständnis der Umsetzungen zunächst einige grundlegende Betrachtungen. Isocyanate sind als Monoazomethine des CO<sub>2</sub> aufzufassen. Ihre Reaktivität liegt jedoch um ein Vielfaches höher. Die Ursache dafür ist, daß die Bindungspartner des zentralen C-Atoms voneinander verschieden sind. Aus diesem Grund können keine stabilen symmetrischen Dreizentren- $\pi$ -Bindungen wie im CO<sub>2</sub> gebildet werden.

Auf Grund der Reaktionsfreudigkeit der Isocyanate können diese mit sich selbst reagieren (Dimerisierung-Uretdione, Trimerisierung-Isocyanurate, Carbodiimide).

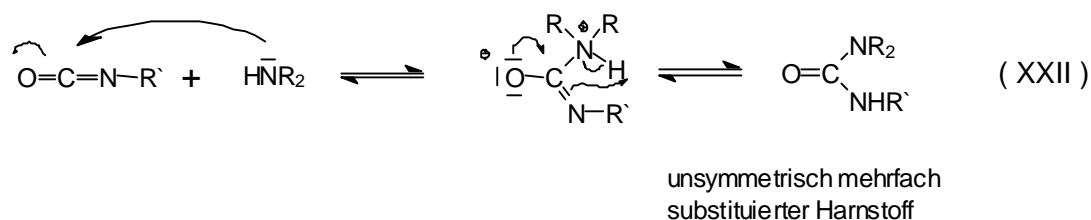
Von besonderer Bedeutung ist die Umsetzung mit Gruppen, welche aktive H-Atome besitzen. Die wichtigsten Umsetzungen sind die mit Alkoholen und Aminen, welche zu Urethanen bzw. zu substituierten Harnstoffen führen. Die Reaktionen lassen sich wie folgt darstellen:

Isocyanat + Alkohol



## Additionsprodukte

Isocyanat + sec. Amin



Die Reaktionen werden im allgemeinen durch basische Katalysatoren beschleunigt. In den bisher ausgeführten Versuchen erwies sich Dibutylzinndilaureat (DBZDL) geeignet. Bei der Umsetzung in Kombination mit Hydroxyalkylphosphonsäuren wird jedoch keine katalytische Wirkung erwartet. Der Katalysator wird durch Salzbildung blockiert.

Zunächst wurden die Umsetzungen von Isocyanaten mit einem langkettigen Alkohol und Amin untersucht. An Stelle des cycloaliphatischen IPDI wurde das reaktivere Phenylisocyanat und als aliphatisches Isocyanat Octadecylisocyanat (C18NCO) verwendet.

Aus Octadecylamin (C18NH<sub>2</sub>) und Octadecylisocyanat (C18NCO) wurde Oktadecylharnstoff erhalten. Für den Harnstoff sind die Banden bei 3340 cm<sup>-1</sup> (-N-H), 1611 cm<sup>-1</sup> (-N-H) und 1574 cm<sup>-1</sup> (-CO-NH-) kennzeichnend. Das Bulk-FT-IR-Spektrum ist in Abb. 4.1.2.1 wiedergegeben:

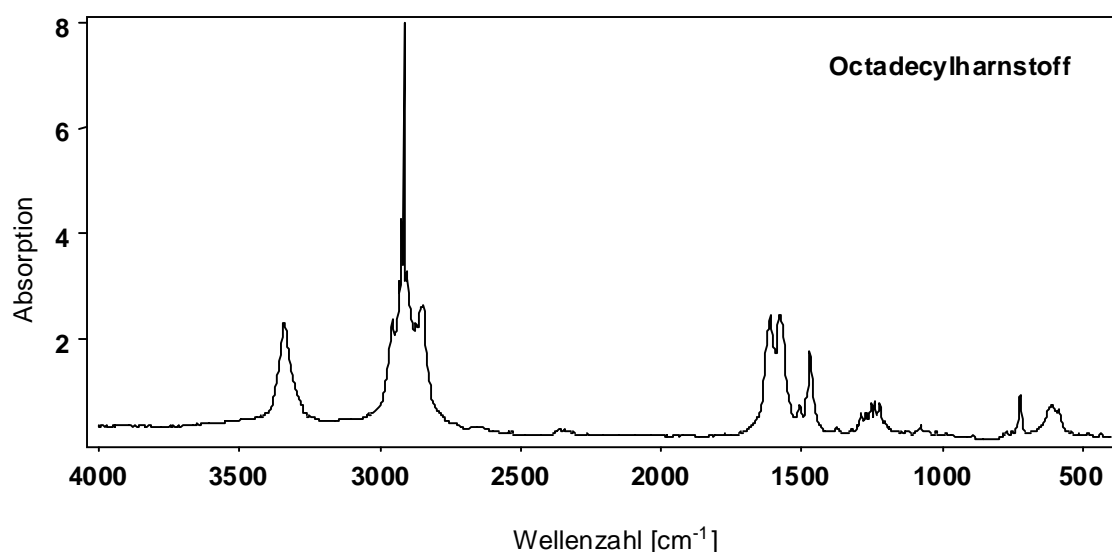


Abb. 4.1.2.1 Bulk-FT-IR-Spektrum von Octadecylharnstoff

## Additionsprodukte

Die Reaktion konnte gut IR-spektroskopisch mit dem Verschwinden der Amin-Banden bei 3256 und 3165  $\text{cm}^{-1}$  verfolgt werden. Die intensitätsstarke NCO-Bande (2260  $\text{cm}^{-1}$ ) verschwindet nach der Umsetzung völlig.

Aus Dodecanol ( $\text{C}_{12}\text{OH}$ ) und Phenylisocyanat ( $\text{PhNCO}$ ) wurde der Carbanilsäure-n-dodecylester erhalten. Dieser zeigte die typischen Urethanbanden bei 1703, 1546, 1239  $\text{cm}^{-1}$ . Das FT-IR-Bulk-Spektrum ist in

Abb. 4.1.2.2 dargestellt.

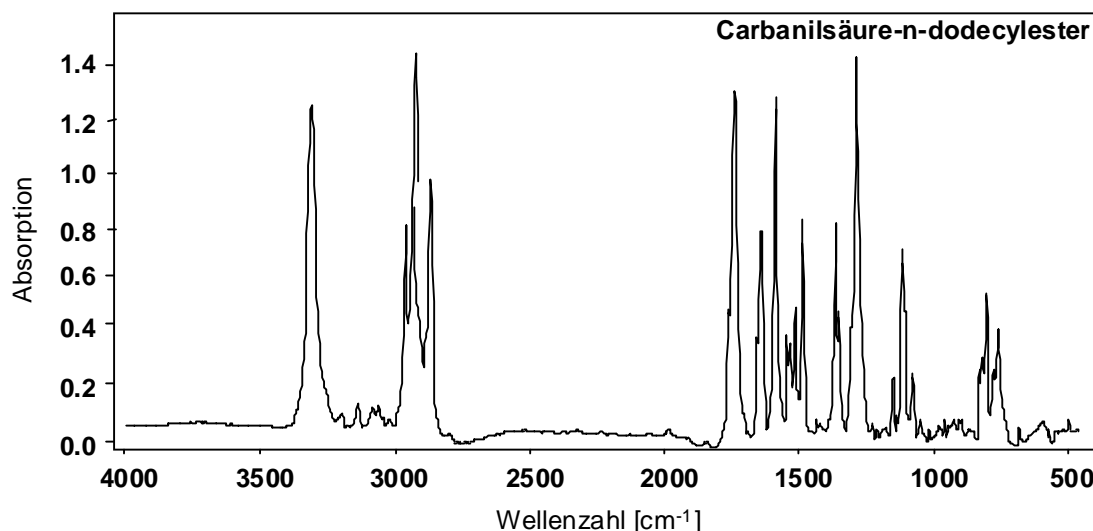
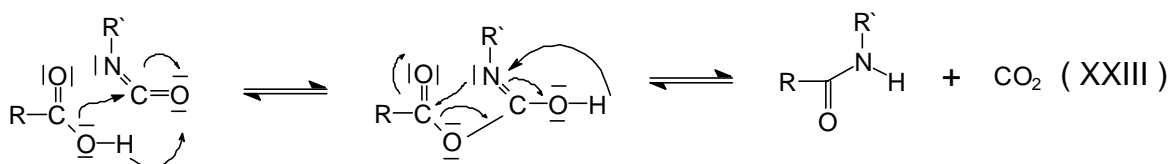


Abb. 4.1.2.2 FT-IR- Bulk-Spektrum von der Carbanilsäure-n-dodecylester

Die Umsetzungen verliefen quantitativ zu erwartungsgemäß hydrophoben, in Wasser unlöslichen Verbindungen.

Bei den oben beschriebene Reaktionen handelt es sich um Additions-Reaktionen. Tritt an die Stelle der H-aktiven Verbindung eine Carbonsäure, so erfolgt die Reaktion unter  $\text{CO}_2$ -Austritt zum Carbonsäureamid. Formal läßt sich dafür der folgende Mechanismus angeben.



Zur Einführung der Haftgruppen sollten Hydroxyalkylphosphonsäuren dienen. Damit stehen theoretisch zwei Gruppen mit aktivierten H-Atomen zur Verfügung. Das ist einerseits die Hydroxylgruppe und andererseits die Phosphonsäuregruppe als Carbonsäure-Analogon.



## Additionsprodukte

Lediglich eine N-H Bending-Schwingung bei  $1616\text{ cm}^{-1}$  ist zu beobachten. Außerdem wird die OH-Bande im Bereich von  $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  gefunden.

Die Substanz wurde in einem Ethanol/Wasser Gemisch (2:8) gelöst und mit NaOH potentiometrisch titriert. Abb. 4.1.2.3 zeigt die differenzierte Titrationskurve:

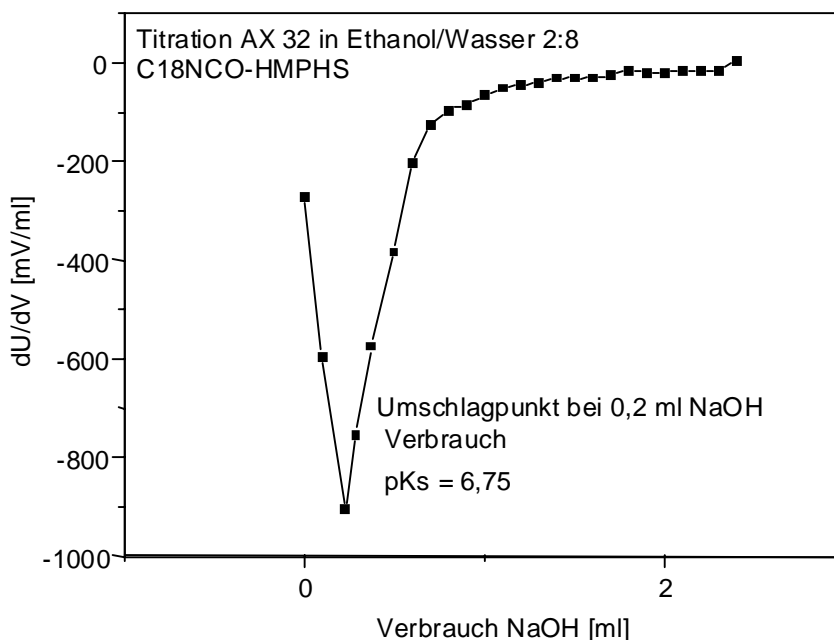


Abb. 4.1.2.3 Potentiometrische Titration des Produktes AX 32

Es wird nur ein Umschlagpunkt gefunden. Dies spricht für die oben formulierte Umsetzung, da nur noch eine Säuregruppe vorhanden ist.

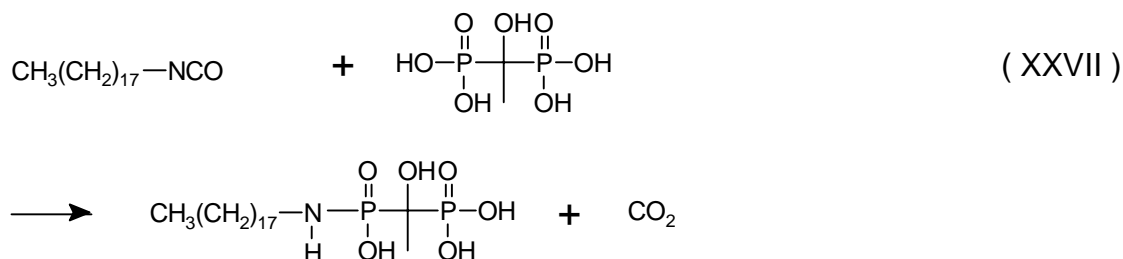
Das  $^{31}\text{P}$ -Spektrum zeigt eine Verschiebung des P-Signals für das Produkt AX 32 gegenüber HMPHS zu etwas höherem Feld (Tabelle 4.1.2.1). Diese Verschiebung läßt sich mit der unterschiedlichen Elektronegativität von Sauerstoff und Stickstoff erklären ( $\text{O}=3,5$  und  $\text{N}=3,0$ ):

Substanz	Verschiebung im $^{31}\text{P}$ -Spektrum [ppm]
HMPHS	22 ppm
Produkt AX 32	19 ppm

Tabelle 4.1.2.1  $^{31}\text{P}$ -Verschiebung von HMPHS und AX 32

Eine ähnliche Reaktion sollte die Umsetzung von Oktadecylisocyanat ( $\text{C}_{18}\text{NCO}$ ) mit 1,1'-Hydroxyethandiphosphonsäure (HEDP) liefern.:

## Additionsprodukte



Die Reaktion liefert zwei Produkte. AX 24 a ist in DMF unlöslich und AX 24 b in heißem DMF löslich. In den IR-Spektren der Substanzen sind keine Banden zu beobachten, welche auf die Urethanstruktur hinweisen. Die Elementaranalyse der Substanzen liefert formal die Summenformeln in Tabelle 4.1.2.2:

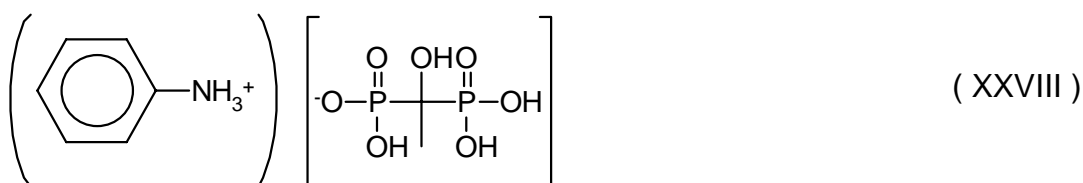
Produkt	Theoretische Summenformel
AX 24 a	$\text{C}_{38}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_4$
AX 24 b	$\text{C}_{38}\text{H}_{96}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_4$

Tabelle 4.1.2.2 theoretische Summenformeln für die Produkte AX 24 a und AX 24 b

Damit scheidet die obige Struktur aus. Außerdem erfüllen weitere denkbare Strukturen nicht diese Summenformel (salzartige, polymere, cyclische). Die DSC-Aufnahmen der Substanzen weisen für AX 24 a vier und für AX 24 b drei Schmelzpeaks auf. Das ist ein Hinweis darauf, daß es sich um Substanzgemische handelt. Wegen der schlechten Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln konnte keine weitere Auftrennung der Substanzen erfolgen.

In der Literatur wird eine Methode zur Darstellung von Pyrophosphaten aus Phosphorsäuremonoestern und Isocyanaten<sup>308</sup> beschrieben. Die Reaktion des Isocyanates mit Wasser wird ausgenutzt, um das bei der Kondensation entstandene Wasser aus dem Gleichgewicht zu entfernen.

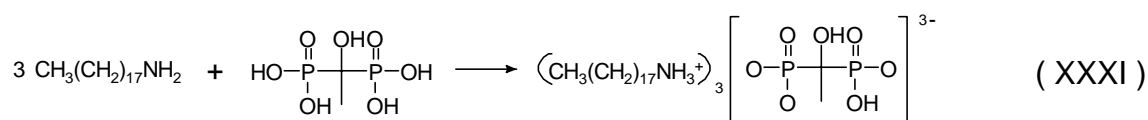
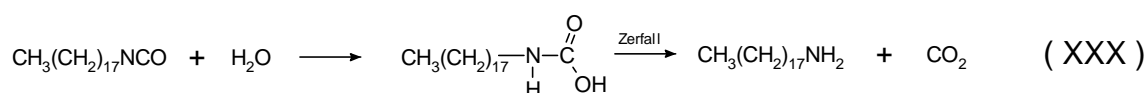
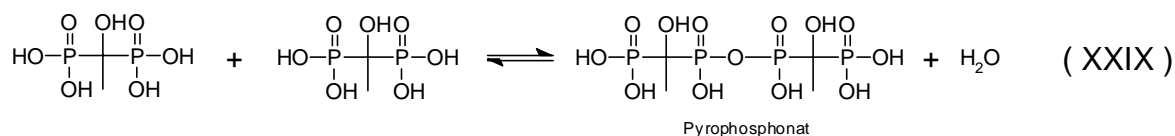
In Übereinstimmung damit lieferte die Umsetzung von Phenylisocyanat mit HEDP ein Salz. Diesem konnte folgende Struktur zugeordnet werden:



## Additionsprodukte

Das Phenylisocyanat wird durch die Freisetzung von Wasser bei der Kondensation der Phosphonsäure in Anilin überführt. Das entweichende CO<sub>2</sub> ließ sich mit Barytwasser nachweisen. Aus dem gebildeten Salz konnte durch NaOH wieder Anilin freigesetzt werden, welches sich durch an seinen Geruch zu erkennen gab.

Werden diese Überlegungen auf die oben beschriebene Reaktion angewandt, läßt sich folgender Reaktionsweg aufstellen:

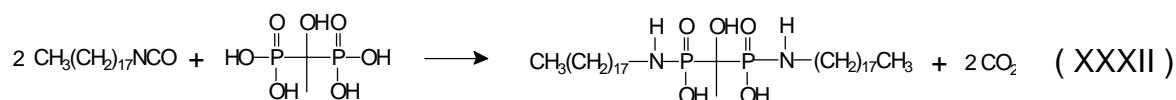


In dem Produkt müßte sich eine P-O-P-Bindung im IR-Spektrum nachweisen lassen.

Im Erwartungsbereich zwischen 970-940 cm<sup>-1</sup> wird jedoch keine Bande gefunden.

Bei obiger Umsetzung wurde im heterogenen System gearbeitet, da die HEDP nicht in Aceton löslich ist. Um im homogenen System zu arbeiten, wurde Dimethylsulfoxid (DMSO) als protonenfreies Lösungsmittel für HEDP gewählt. Die Phosphonsäure wurde mit der molaren Menge Isocyanat in DMSO bei 70°C umgesetzt. Im IR-Spektrum sind keine Banden sichtbar, welche einer Urethanstruktur zukommen würden. Somit kann die Reaktion an der OH-Gruppe ausgeschlossen werden. Bei der Reaktion entstand äquimolar zum Isocyanat CO<sub>2</sub>. Das entstandene CO<sub>2</sub> ließ sich volumetrisch auffangen.

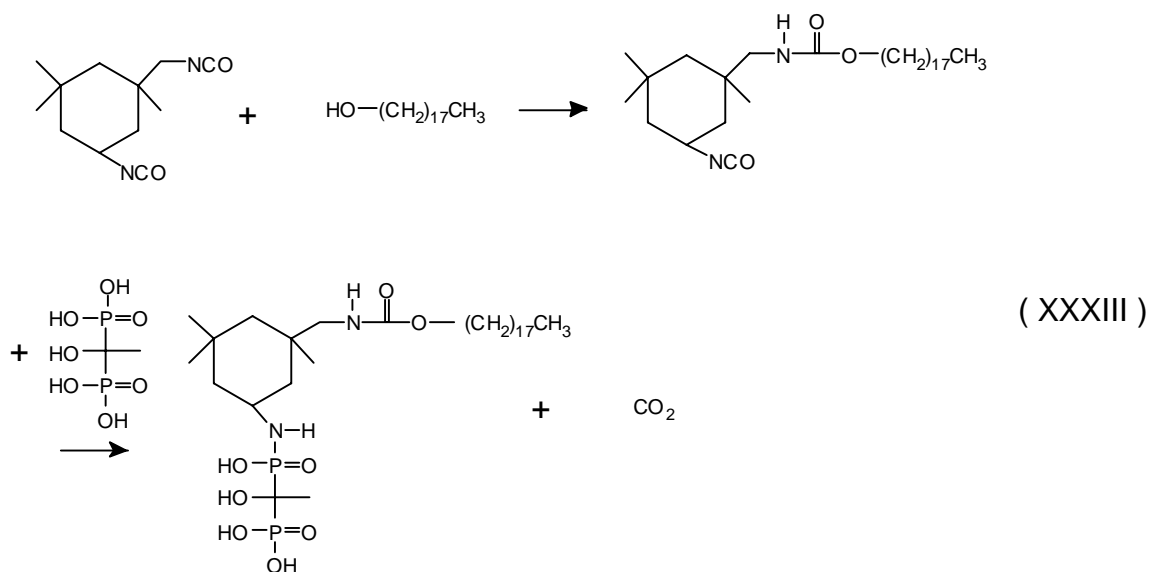
Aus der Elementaranalyse kann auf die folgende Umsetzung geschlossen werden.



## Additionsprodukte

An Stelle des Oktadecylisocyanates sollte in einem weiteren Versuch HDI umgesetzt werden. So wurden 2 mol HEDP mit 1 mol HDI in Aceton und in DMSO umgesetzt. Die Umsetzung in Aceton liefert ein Produkt, welches im IR-Spektrum keine Urethanbanden aufweist. Auch hier scheint keine Reaktion mit der OH-Gruppe stattzufinden. Aus den elementaranalytischen Daten kann nicht auf eine Struktur geschlossen werden, die nach den bisherigen Erkenntnissen plausibel erscheint. Auch die Interpretation des Massenspektrums bereitet Schwierigkeiten. Die gleiche Umsetzung in DMSO liefert ein Produkt mit anderer elementarer Zusammensetzung. Auch hier kann keine eindeutige Strukturzuordnung getroffen werden.

Die Umsetzung von IPDI mit Dodecanol und HEDP wurde näher untersucht. Das IPDI wurde in Aceton mit DBZDL als Katalysator vorgelegt und bei Rückflußtemperatur des Acetons die äquimolare Menge Dodecanol, gelöst in Aceton, zugegeben. Zur Verdeutlichung die Reaktionsschritte:



Nach 2 h Reaktionszeit wurde die äquimolare Menge HEDP zugegeben. Das Produkt wurde mehrfach mit Aceton und dann mit Wasser gewaschen.

Die Substanz war in Ethanol/Wasser 4:1 löslich. Die Lösung wurde gegen NaOH titriert. Dabei konnten zwei Äquivalenzpunkte mit den  $pK_S$ -Werten von 1,95 und 4,52 gefunden werden. Das ist ein Hinweis auf freie Phosphonsäuregruppen.

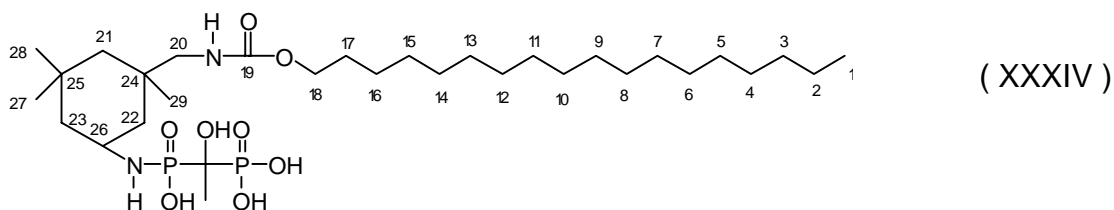
Im IR-Spektrum werden deutlich die Urethanbanden bei 3320, 1694, 1535 und 1239  $\text{cm}^{-1}$  gefunden. Bei 1305  $\text{cm}^{-1}$  entsteht eine neue Bande, welche einer P-N-H-Struktur zugeordnet werden kann.



## Additionsprodukte

Von dem Produkt wurde ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Es werden Signale bei 19,9 und 19,4 ppm gefunden. Gegenüber der reinen HEDP ist das Signal um ca. -0,8 ppm verschoben. Die Zuordnung des Signals bei 19,4 ppm zur P-N-Bindung wird dadurch gestützt, daß auch im Produkt der Umsetzung Oktadecylisocyanat mit HMPHS ein  $^{31}\text{P}$ -Signal bei 19,4 ppm gefunden wird.

Von der Verbindung wurde außerdem das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Die J-modulierte Spinecho-Aufnahme erleichterte die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale. Obigem Reaktionsprodukt lassen sich die Signale, entsprechend Tabelle 4.1.2.3, wie folgt zuordnen:



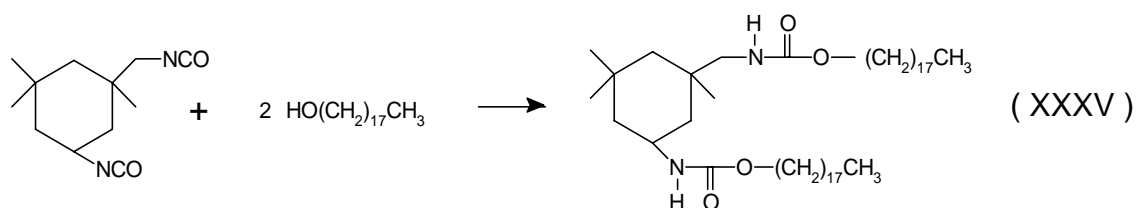
Signal bei ppm	Zuordnung	Signal bei ppm	Zuordnung	Signal bei ppm	Zuordnung
14,08	1	54,81	20	29,1	27,28
22,66	2	46,4;41,92	21;21' cis, trans	20,44	29
31,90	3	27,5	22,23		
29,74-29,03	4-17	36,35	24		
65,09	18	31,7	25		
156,5	19	44,52	26		

Tabelle 4.1.2.3 Signalzuordnung im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum

Im Spektrum konnten das tert. und das prim. C-Atom der Phosphonsäure nicht eindeutig zugeordnet werden. Daß es überhaupt vorhanden ist, zeigt das Verschwinden von 4 tert.-C-Signalen im  $^{13}\text{C}$ -Spinecho-Spektrum gegenüber dem normalen  $^{13}\text{C}$ -Signal.

Von der Verbindung wurde außerdem ein Massenspektrum aufgenommen (MALDI-TOF). Nach Korrektur der Massen/Ladungs-Signale hinsichtlich anhaftender Natrium-Atome werden folgende Bruchstücke mit den entsprechenden Massen gefunden und zugeordnet (Tabelle 4.1.2.4). Die Struktur mit der Massenzahl 764 spricht dafür, daß sich auch die zweite NCO-Gruppe entsprechend umsetzt.

## Additionsprodukte



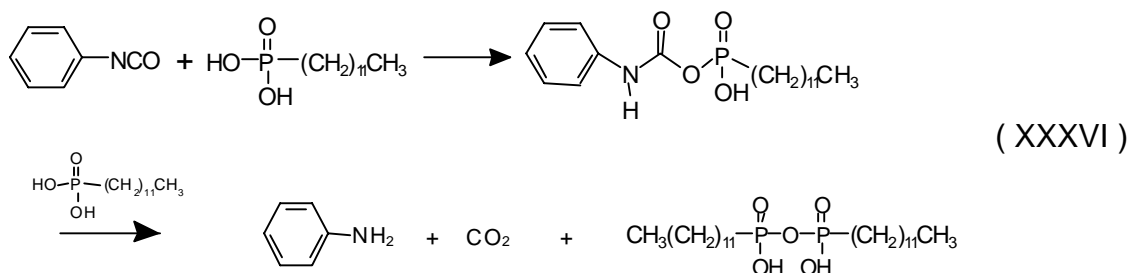
Struktur	M: theoretisch [g/mol]	M: gefunden [g/mol]
	763	764
	443	445
	302	304
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}$	253	251
	189	192

Tabelle 4.1.2.4 Zuordnung der Fragmente im MALDI-TOF-Spektrum

Da sich in dem Produkt das  $^{31}\text{P}$ -Signal relativ stark zeigte, wurde versucht den Phosphor auch im Reaktionsprodukt von PEG200 mit IPDI und HEDP nachzuweisen. Das Reaktionsprodukt war eine klebrige gelbe Masse, welche sich nicht in Wasser löste. Daraufhin wurde mit Wasser gewaschen und das  $^{31}\text{P}$ -Spektrum der Substanz aufgenommen. Dabei konnte erst mit über 1000 Scans ein P-Signal gefunden werden. Offensichtlich wird die Phosphonsäure nicht fest eingebaut, so daß diese mit Wasser herausgelöst werden kann.

In Übereinstimmung mit Fox<sup>309</sup> konnte folgende Reaktion beobachtet werden:

## Additionsprodukte



Die Reaktion wurde in siedendem Aceton durchgeführt. Das erhaltene Polyphosphonat zersetzt sich bei Luftkontakt ( $\text{H}_2\text{O}$ ) wieder zu zwei Mol Dodecylphosphonsäure.

Die Umsetzungen zeigen, daß die Reaktion von Hydroxyalkylphosphonsäuren mit Isocyanaten nicht zu einheitlichen Produkten führen. Versuche, die Phosphonsäure durch Salzbildung zu blockieren, lieferten nicht die gewünschten Produkte.

Wegen der unübersichtlichen Umsetzung und der schlechten Löslichkeit der Produkte in Wasser wurde dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt.

### 4.2 Synthese der Dispersionen –Typ I

#### 4.2.1 Peroxidzerfall und Syntheseparameter

Entsprechend der Syntheseroute I in Kapitel 2.1.2 wurde zunächst 5-tert.-Butylperoxy-5-methyl-hex-1-en-3-yn (Pm) mit Styrol (St) copolymerisiert. Nach dem Trocknen der Dispersion konnte thermogravimetrisch der Zerfall des Peroxides nachgewiesen werden. In Abb. 4.2.1.1 sind die Massenverluste in Gewichts% über der Zeit bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

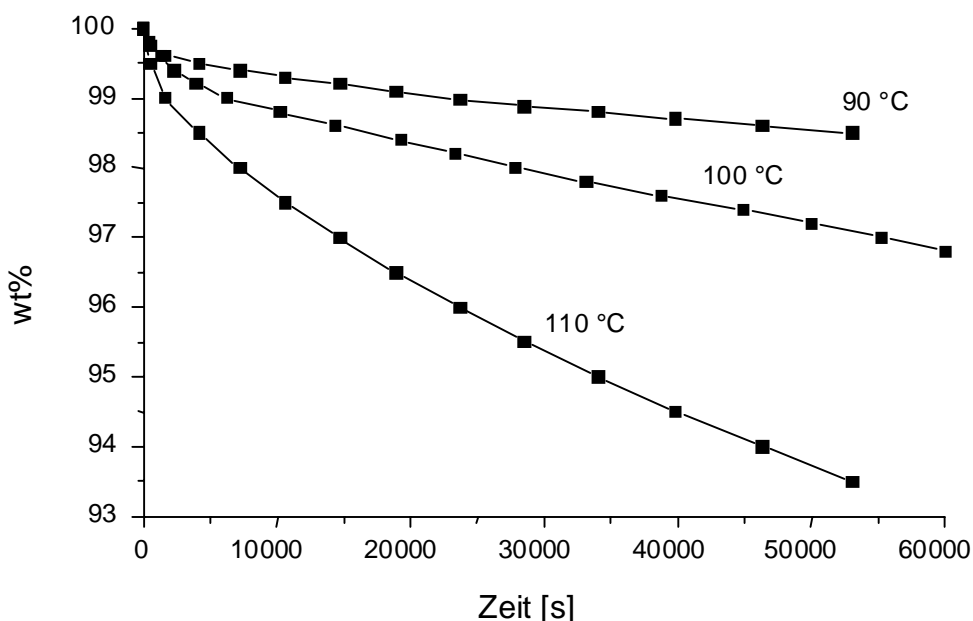


Abb. 4.2.1.1 thermogravimetrische Zerfallskurve des Copolymeren aus Styrol und 5-tert.-Butylperoxy-5-methyl-hex-1-en-3-yn (St-co-Pm)

Aus den Zerfallskurven lässt sich über einen ARRHENIUS-Plot die Aktivierungsenergie für den Peroxidzerfall zu  $E_A = 65 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmen. Der berechnete Wert liegt unter dem für den Zerfall von Cumolhydroperoxid (CHP, ca. 100 KJ/mol in Benzol). Nach Voronov<sup>310</sup> sollten bei dem Zerfall tert.-Butanol und Aceton entstehen. In einem Vorversuch wurde dazu ein Co-Polymerisat von Maleinsäureanhydrid mit 5-tert.-Butylperoxy-5-methyl-hex-1-en-3-yn untersucht. Die Verbindung wurde über Nacht unter Rückfluß bei 90°C im geschlossenen Kolben mit Toluol erhitzt. In den ersten Tropfen des nachher abdestillierten Toluols ließ sich tert.-Butanol

## Synthese der Dispersionen –Typ I

gaschromatografisch nachweisen. Bei dem Copolymer aus St und Pm gelang der Nachweis nicht.

Entsprechend dem Syntheschema in Kapitel 2.1.2 sollten die Dispersionen in zwei Stufen hergestellt werden.

Für die Synthesen erwies sich ein Tensidgehalt von 0,75 bis 3 wt% als geeignet. Die Reaktionstemperaturen/Zeiten von 70 °C/8 h im ersten Schritt und von 120 °C/14 h im zweiten Schritt lieferten stabile Dispersionen. Der Druck im Autoklaven wurde auf 2 bar mit N<sub>2</sub> eingestellt. Die Festkörpergehalte der Dispersionen lagen bei 5 wt%. Bei höheren Festkörperanteilen bis 10 wt% wurden die Dispersionen instabil.

Um den Größenzuwachs der Partikeln in den Syntheseschritten zu zeigen, wurden nach dem ersten und zweiten Syntheseschritt jeweils Proben mittels PCS-Apparatur vermessen. In Abb. 4.2.1.2 sind die Partikelgrößenverteilungen in den einzelnen Syntheseschritten gegenübergestellt.

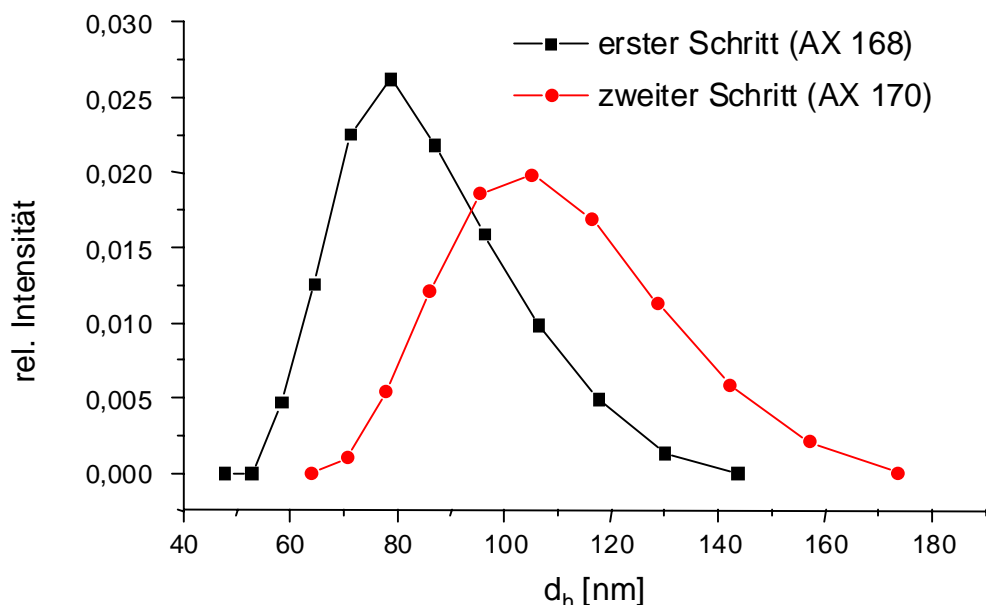


Abb. 4.2.1.2 Teilchengrößen (PCS) im ersten und zweiten Reaktionsschritt für eine Dispersion entsprechend dem Syntheseweg I

Aus Abb. 4.2.1.2 geht hervor, daß die Teilchen im zweiten Syntheseschritt größer werden. Die Partikelgrößenverteilung wird insgesamt zu größeren Teilchendurchmessern verschoben. Das legt nahe, daß im zweiten Reaktionsschritt auf alle Teilchen Polymer aufzieht. Die bei dem Peroxidzerfall auftretenden tert.-Butyl-Radikale sollten relativ gut beweglich sein. Dadurch wäre die Neubildung von kleineren Teilchen denkbar. Die abgebildete Partikelgrößenverteilung zeigt, daß

## **Synthese der Dispersionen –Typ II**

dieser Prozeß nicht stattfindet. Es werden keine kleineren Teilchen nach dem zweiten Polymerisationsschritt gefunden.

### **4.3 Synthese der Dispersionen Typ II**

#### **4.3.1 Optimierung der Syntheseparameter**

Die Syntheseroute II wurde auf eine Reaktionstemperatur von 75°C optimiert. Für höhere Temperaturen wurden teilweise instabile Dispersionen erhalten.

Der Tensidgehalt der Dispersionen wurde so eingestellt, daß bei Zugabe der verschiedenen zur Funktionalisierung verwendeten Monomere stabile Dispersionen erhalten wurden. Der maximale Tensidgehalt wurde auf 3 wt% der Monomeren begrenzt. Im Bereich von 0,75 bis 3 wt% Tensidgehalt konnten mit allen funktionellen Monomeren stabile Dispersionen hergestellt werden.

#### **4.3.2 Charakterisierung der Partikelgrößenverteilungen**

Die synthetisierten Dispersionen wurden mit Hilfe der Fluß-Feld-Fluß-Fraktionierung (F- FFF) untersucht. Der F-FFF Apparatur war ein UV-Detektor nachgeschaltet. Der Detektor liefert einen hydrodynamischen Radius für die entsprechenden Fraktionen. In den folgenden Ausführungen werden deshalb die Verteilungen der hydrodynamischen Radien betrachtet.

Zunächst soll die Partikelgrößenverteilung bei der Synthese von unfunktionalisierten Partikeln betrachtet werden. Im Vordergrund der Untersuchungen stand die zweistufige Synthese entsprechend Kapitel 2.1.2.

Bei der zweistufigen Synthese wurde die Partikelgrößenverteilung in der ersten Stufe mit der der zweiten Stufe verglichen. In Abb. 4.3.2.1 sind die entsprechenden Verteilungsfunktionen der hydrodynamischen Radien wiedergegeben.

## Partikelgrößenverteilungen

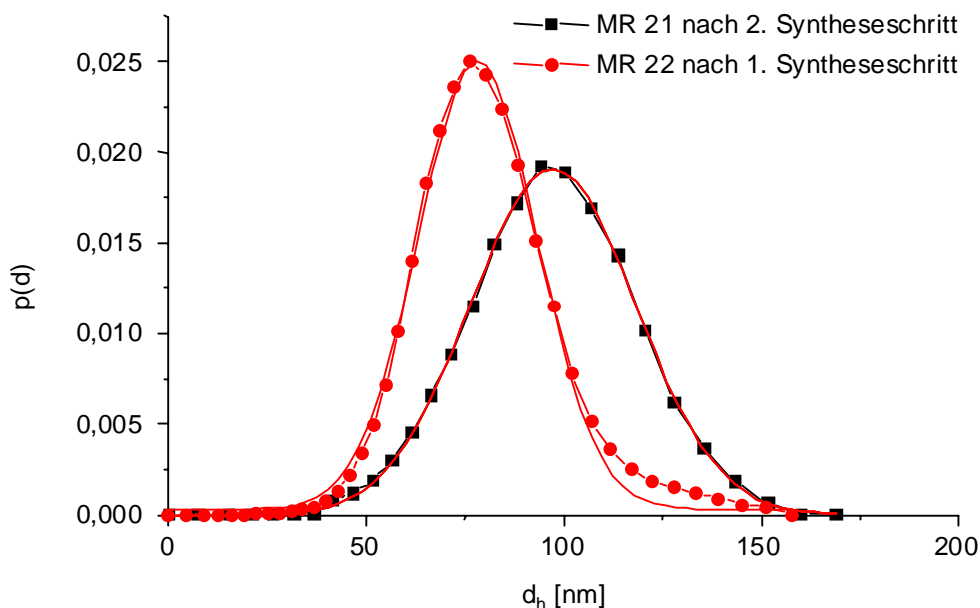


Abb. 4.3.2.1 Partikelgrößenverteilungen der Dispersionen MR 21 und MR 22 nach erstem und zweiten Reaktionsschritt, durchgezogene Linien – GAUß-Fit

Aus Abb. 4.3.2.1 geht hervor, daß nach Zugabe der Monomeren im zweiten Schritt die Verteilungsfunktion etwas breiter wird. Außerdem wird sie insgesamt zu größeren Werten der Partikelgröße verschoben. Diese Verschiebung geht mit einer Verbreiterung der Verteilungsfunktion einher.

Die Partikelgrößenverteilungen lassen sich recht gut mit einer GAUß-Funktion anfitten. Die aus dem Fit erhaltenen Parameter der Verteilungen sind in Tabelle 4.3.2.1 wiedergegeben.

Dispersion	$d_{h,UV}$ [nm]	Breite d. Vert. W	$d_{h,PCS}$ [nm]	PI
MR 22	78	30	69	0,105
MR 21	97	42	91	0,124

Tabelle 4.3.2.1 Parameter der Verteilungsfunktionen der Dispersionen MR 21 und MR 22 bestimmt

Die Werte in Tabelle 4.3.2.1 bestätigen, daß die Partikelgröße im zweiten Reaktionsschritt zunimmt. Es kann davon ausgegangen werden, daß das im zweiten Syntheschritt zugesetzte Monomer auf nahezu alle Partikel aufzieht. Die Bildung von kleineren Sekundärpartikeln kann weitestgehend ausgeschlossen werden, da diese eine linksschiefe Verteilung bedingen würden.

Über die Tensidkonzentration läßt sich die Teilchengröße beeinflussen.

## Partikelgrößenverteilungen

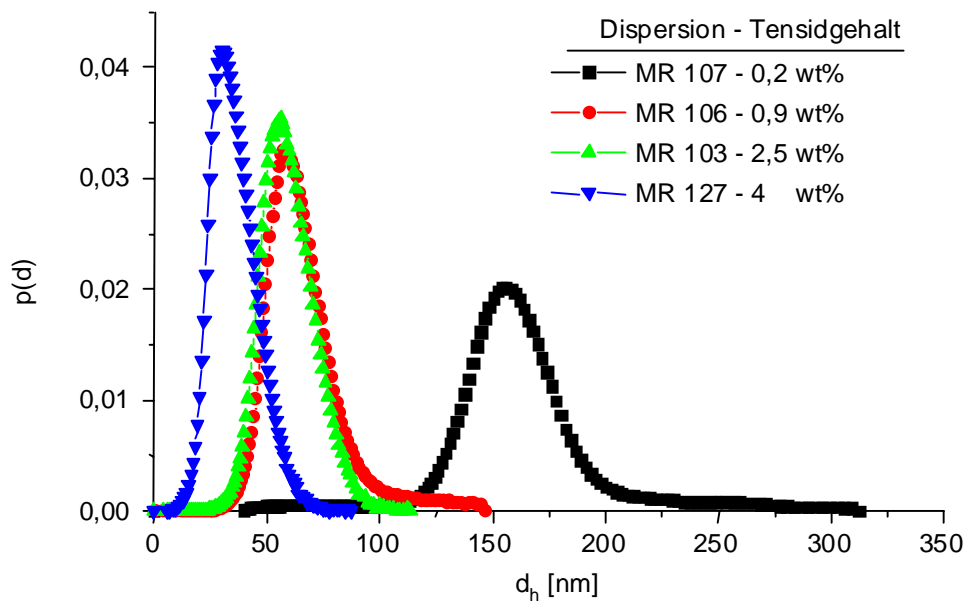


Abb. 4.3.2.2 Partikelgrößenverteilungen von unfunktionalisierten Partikeln bei unterschiedlichen Tensidgehalten

Für unfunktionalisierte Partikel werden entsprechend

Abb. 4.3.2.2 und Tabelle 4.3.2.2 mit sinkendem Tensidgehalt größere Teilchen gebildet.

Dispersion	Tensid (SDS) [wt%]	$d_{h,UV}$ [nm]	Breite d. Vert. W	$d_{h,PCS}$ [nm]	PI
MR 107	0,2	157	38	157	0,057
MR 106	0,9	61	24	64	0,067
MR 103	2,5	57	22	51	0,063
MR 127	4	33	19	37	0,009

Tabelle 4.3.2.2 Parameter der Verteilungsfunktionen der Dispersionen MR 107, MR 106, MR 103 und MR 127

Tabelle 4.3.2.2 zeigt, daß sich die Teilchengröße über den Tensidgehalt steuern läßt. Außerdem wird deutlich, daß bei der Synthese von Teilchen im Bereich von 150 nm die Partikelgrößenverteilungen etwas breiter ausfallen.

Die Beeinflussung der Teilchengröße sollte auf Partikel mit funktionellen Gruppen übertragen werden.

Zunächst wurden HEMA, PEMA 5 und PEMA 10 zur Funktionalisierung eingesetzt. In Abb. 4.3.2.3 bis Abb. 4.3.2.5 sind die erhaltenen Teilchengrößenverteilungen der entsprechenden Dispersionen dargestellt.



## Partikelgrößenverteilungen

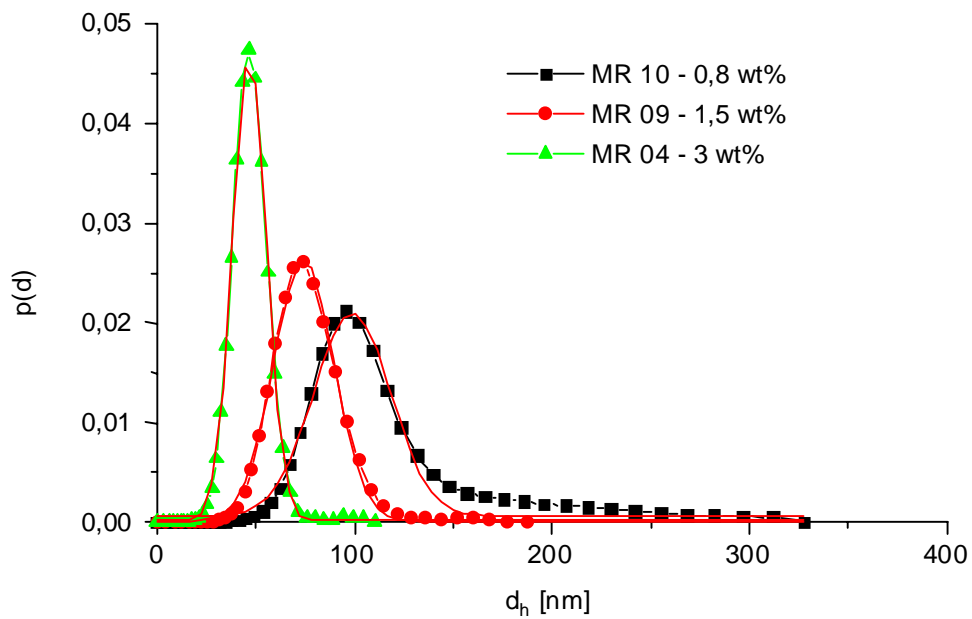


Abb. 4.3.2.3 Teilchengrößenverteilungen von mit HEMA funktionalisierten Dispersionen bei unterschiedlichen Tensidgehalten

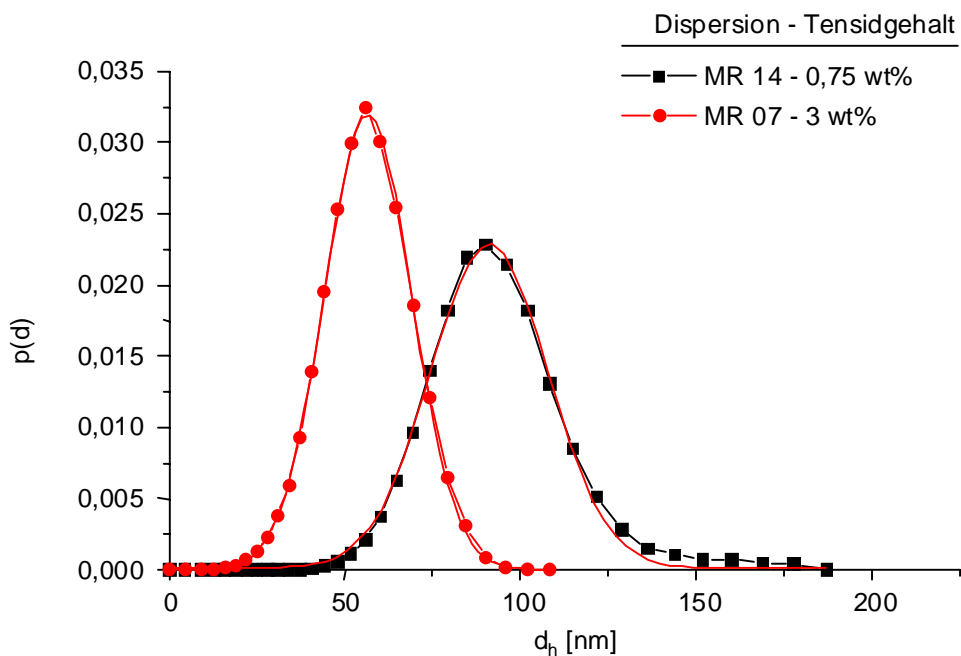


Abb. 4.3.2.4 Teilchengrößenverteilungen von mit PEMA 5 funktionalisierten Dispersionen bei unterschiedlichen Tensidgehalten

## Partikelgrößenverteilungen

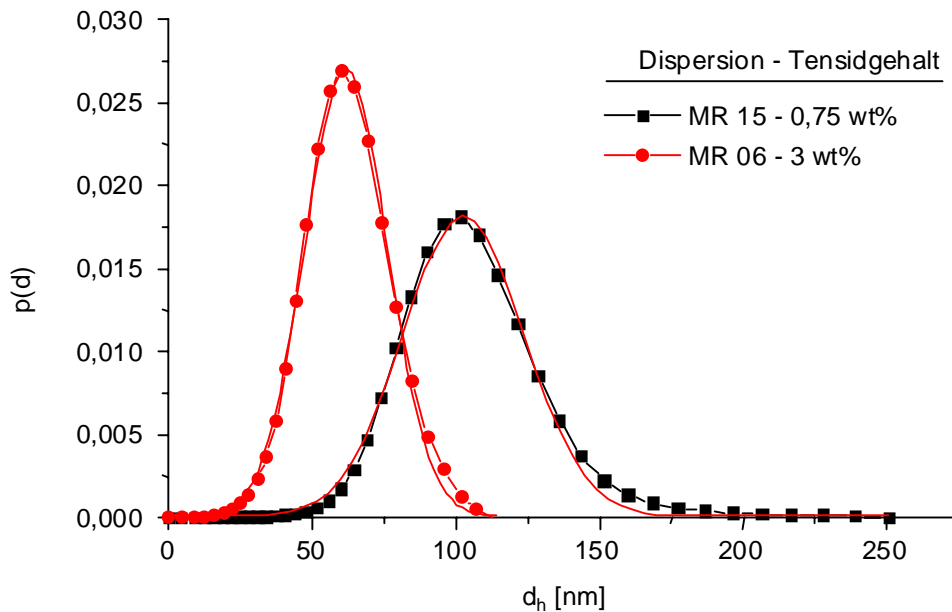


Abb. 4.3.2.5 Teilchengrößenverteilungen von mit PEMA 10 funktionalisierten Dispersionen bei unterschiedlichen Tensidgehalten

Die mit Hilfe der F-FFF erhaltenen Partikelgrößenverteilungen genügen einer Gauß-Verteilung und lassen sich entsprechend anfitten. Die Parameter der Verteilungsfunktionen sind in Tabelle 4.3.2.3 wiedergegeben.

Dispersion	MS3	SDS [wt%]	$d_{h,UV}$ [nm]	Breite d. Vert. W	$d_{h,PCS}$ [nm]	PI
MR 10	HEMA	0,8	99	39	89	0,065
MR 09	HEMA	1,5	74	30	70	0,042
MR 04	HEMA	3	47	17	48	0,172
MR 14	PEMA 5	0,75	91	33	78	0,024
MR 07	PEMA 5	3	57	25	49	0,089
MR 15	PEMA 10	0,75	102	42	87	0,19
MR 06	PEMA 10	3	62	29	53	0,193
MR 13	AGE	0,75	98	35	87	0,058
MR 08	AGE	3	64	21	52	0,002
MR 16	ACRS	0,75	155	41	156	0,18
MR 24	ACRS	3	104	42	106	0,164

Tabelle 4.3.2.3 Parameter der Partikelgrößenverteilungsfunktionen verschieden funktionalisierter Dispersionen

Aus den Verteilungen geht hervor, daß bei Einsatz geringerer Tensidmengen größere Teilchen mit etwas breiteren Partikelgrößenverteilungen erhalten werden. Auch bei Verwendung von AGE zur Funktionalisierung konnte die Partikelgröße über den Tensidgehalt beeinflusst werden. In Abb. 4.3.2.6 sind die entsprechenden Verteilungsfunktionen dargestellt.

## Partikelgrößenverteilungen

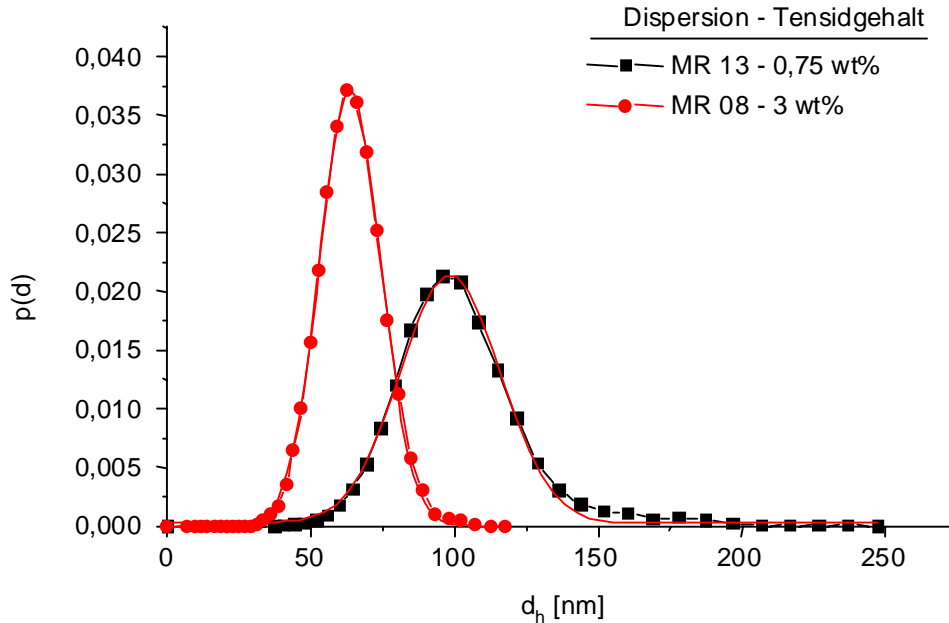


Abb. 4.3.2.6 Teilchengrößenverteilungen von mit AGE funktionalisierten Dispersionen bei unterschiedlichen Tensidgehalten

Die Verbreiterung der Partikelgrößenverteilungen bei geringeren Tensidmengen konnte bei den mit ACRS funktionalisierten Teilchen nicht beobachtet werden.

Die entsprechenden Partikelgrößenverteilungsfunktionen sind in Abb. 4.3.2.7 dargestellt

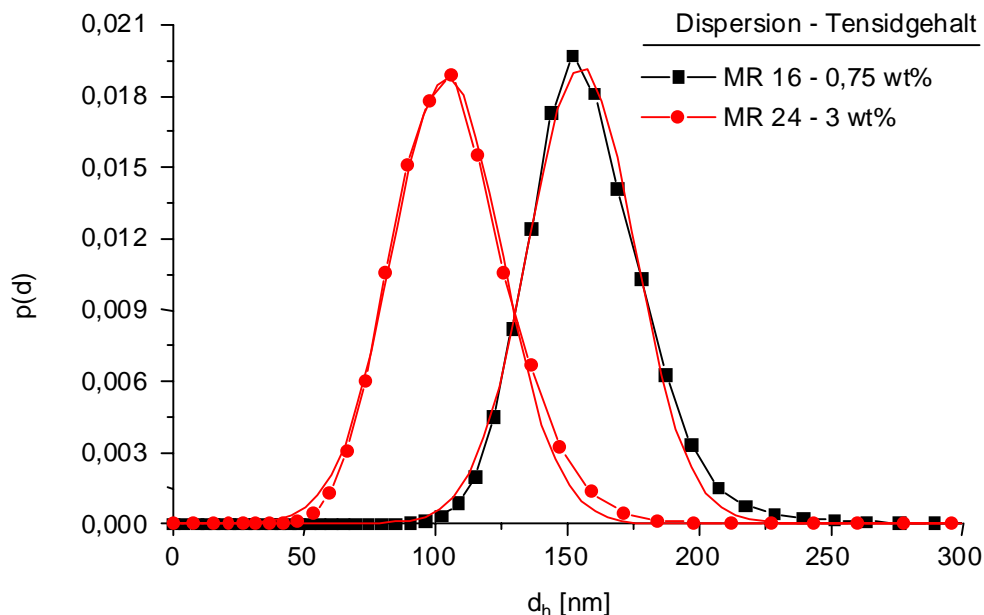


Abb. 4.3.2.7 Teilchengrößenverteilungen von mit ACRS funktionalisierten Dispersionen bei unterschiedlichen Tensidgehalten

Auch die mit ITC-835 funktionalisierten Dispersionen sollten mit verschiedenen Teilchengrößen synthetisiert werden. In Abb. 4.3.2.8 sind die

## Partikelgrößenverteilungen

Partikelgrößenverteilungen verschiedener Dispersionen bei unterschiedlichen Tensidgehalten dargestellt.

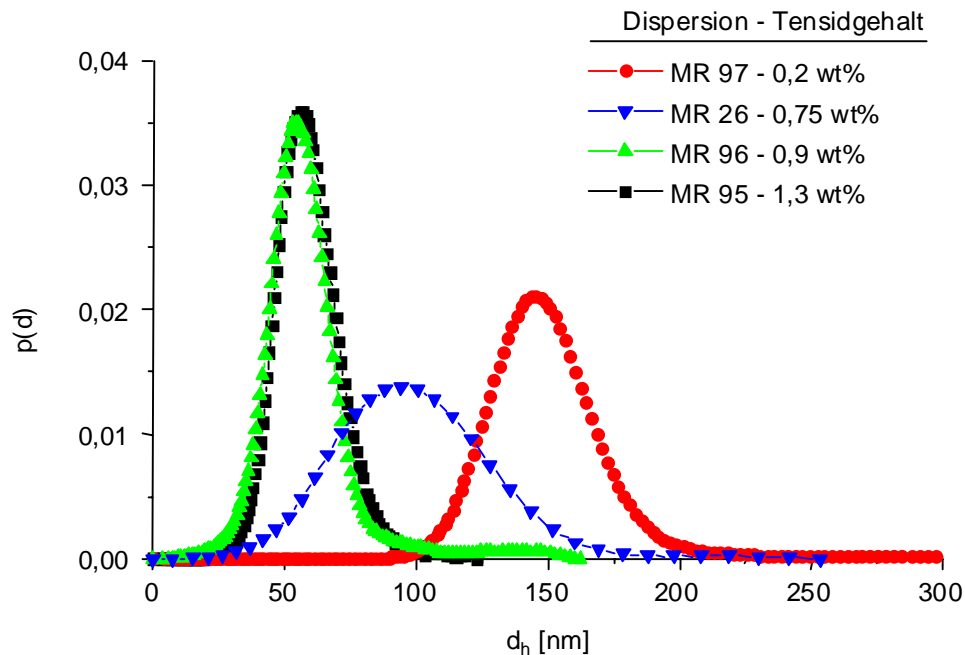


Abb. 4.3.2.8 Teilchengrößenverteilungen von mit ITC-835 funktionalisierten Dispersionen bei unterschiedlichen Tensidgehalten

In Tabelle 4.3.2.4 sind die unter der Annahme einer Gauß-Verteilung berechneten Parameter wiedergegeben.

Dispersion	SDS [wt%]	$d_{h,UV}$ [nm]	Breite d. Vert. W	$d_{h,PCS}$ [nm]	PI
MR 97	0,22	157	38	157	0,009
MR 26	0,75	96	56	93	0,085
MR 96	0,9	55	22	67	0,044
MR 95	1,3	57	22	65	0,056

Tabelle 4.3.2.4 Parameter der Verteilungsfunktionen der mit 33 wt% ITC-835 funktionalisierten Dispersionen

Die Messungen zeigen, daß sich auch bei Verwendung des Monomers ITC-835 die Partikelgrößen über den Tensidgehalt steuern lassen.

Bei Erniedrigung der Tensidkonzentration unter 0,2 wt% werden breitere Partikelgrößenverteilungen erhalten, so daß nicht eindeutig zwischen breiter Verteilung oder einer Mischung von großen und kleinen Teilchen unterschieden werden kann.

## Partikelgrößenverteilungen

Die Dosiereinstellungen erwiesen sich als sehr problematisch in Bezug auf die Bildung von Sekundärpartikeln. So wird bei großen Dosieraten ab etwa 6 g/min eine Phasenseparation von bereits gebildeter Dispersion und zugesetzten Monomeren beobachtet. Das überschüssige Monomer schwimmt zunächst oben auf und wird diffusionskontrolliert in die wäßrige Phase nachgeliefert. Die auspolymerisierte Dispersion wies eine bimodale Partikelgrößenverteilung auf.

Neben der Basiszusammensetzung St/BA 50:50 wt% wurde versucht, den BA-Anteil in den Dispersionen zu erhöhen. Es zeigte sich, daß bei zu hohen BA-Anteilen die Dispersionen zunehmend instabiler wurden.

Die Erhöhung des Styrolanteils bereitet keine Schwierigkeiten. Der Ersatz des BA durch MAN und MMA in der Basiszusammensetzung lieferte stabile Dispersionen bis 0,4 wt% Tensidanteil.

### 4.3.3 Bestimmung der Formfaktoren

In Kapitel wurde darauf hingewiesen, daß sich mit Hilfe der statischen Lichtstreuung Formfaktoren bestimmen lassen.

Die Winkelabhängigkeit der Streustrahlung macht sich erst für größere Partikel bemerkbar. Deshalb werden die Ergebnisse der statischen Lichtstreuung für die relativ großen Partikel der Proben MR 107 und MR 97 im Kratky-Plot dargestellt.

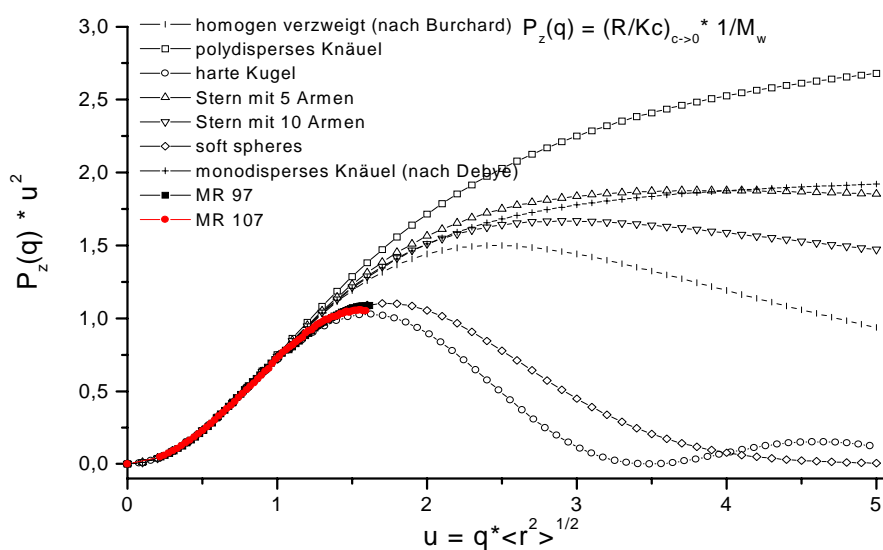


Abb. 4.3.3.1 Kratky-Auftragung der Lichtstreuendaten für die Dispersionen MR 97 und MR 107 im Vergleich mit berechneten Daten

## Partikelgrößenverteilungen

In Abb. 4.3.3.1 ist die entsprechende Auftragung im Vergleich mit Daten aus theoretisch berechneten Streufunktionen dargestellt.

Es wird deutlich, daß die gemessenen Kurven näher an der theoretisch berechneten Kurve für soft spheres als an der für harte Kugeln liegen. Das bestätigt zumindest die Annahme, daß es sich nicht um kompakte Kugeln handelt. Dafür sprechen auch die REM- und TEM-Aufnahmen der Partikel, die eine eher rauhe Oberfläche der Partikel vermuten lassen.

Für die Proben lassen sich außerdem die Gyrationradien  $\langle r^2 \rangle_z^{1/2}$  berechnen. Damit läßt sich der in Tabelle 4.3.3.1 angegebene  $\rho$ -Parameter berechnen.

Probe	$r_{h,UV}$ [nm]	$\langle r^2 \rangle_z^{1/2}$ [nm]	$\rho$ -Parameter $\langle r^2 \rangle_z^{1/2} / r_{h,UV}$
MR 107	79	63	0,797
MR 97	79	64	0,81

Tabelle 4.3.3.1  $\rho$ -Parameter für MR 97 und MR 107

Der  $\rho$ -Parameter ist etwas größer als 0,778. Damit lassen sich die Teilchen in einen Übergangsbereich von harten Kugeln zu soft spheres einordnen.

Gestützt wird diese Aussage durch die REM- und TEM-Aufnahmen dieser Teilchen. In diesen erscheint die Oberfläche keineswegs kompakt, wie das für harte Kugeln zu erwarten wäre. Andererseits zeigen die REM-Aufnahmen, daß die Form der Teilchen auch im trockenen Zustand erhalten bleibt.

Genaue Aussagen zur inneren Struktur können nur bedingt getroffen werden. Die bisherigen Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, daß es sich um kugelförmige Polymerpartikel mit einer gequollenen Randschicht handelt.

## Vergleich von PCS und F-FFF-Messung

### 4.3.4 Vergleich von PCS und F-FFF-Messung

Die PCS-Messung liefert einen mittleren intensitätsgewichteten hydrodynamischen Radius ( $r_{h,PCS}$ ) bzw. Durchmesser ( $d_{h,PCS}$ ) der Partikel. Außerdem läßt sich ein Polydispersitätsindex angeben. Dieser wird oft als Maß für die Breite einer Verteilung angesehen.

Mit Hilfe der F-FFF Messung mit nachgeschaltetem UV-Detektor wird ebenfalls ein mittlerer hydrodynamischer Durchmesser ( $d_{h,UV}$ ) erhalten. Gleichzeitig gestattet die Methode die Fraktionierung der Partikel nach ihrer Größe. Somit läßt sich eine Partikelgrößenverteilung bestimmen. In Kapitel 4.3.2 sind die Meßergebnisse der PCS und F-FFF Messung in Tabellen gegenübergestellt. Es lag nahe, die mittleren hydrodynamischen Partikeldurchmesser zu vergleichen. In Abb. 4.3.4.1 sind die entsprechenden Werte gegeneinander aufgetragen.

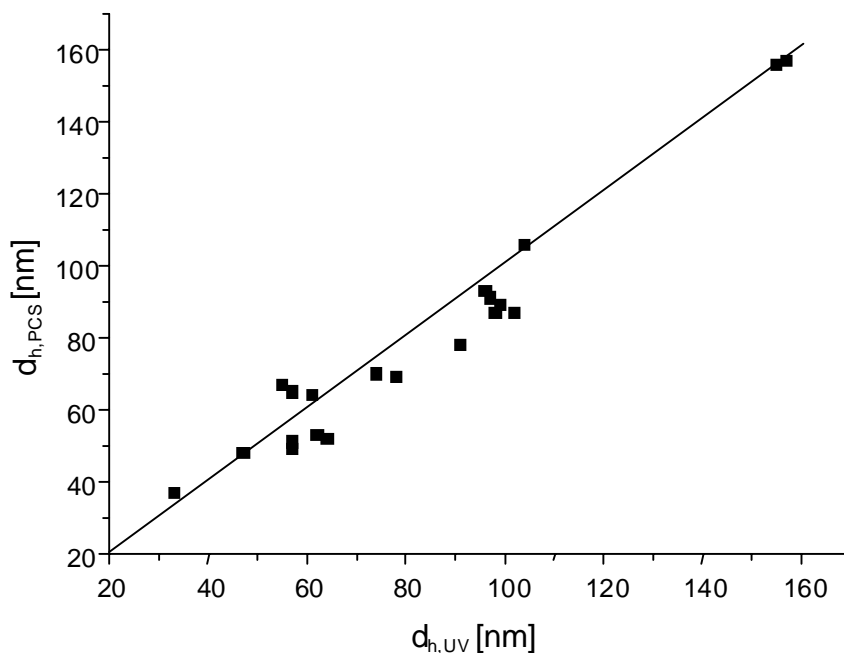


Abb. 4.3.4.1 Vergleich der hydrodynamischen Durchmesser aus PCS und F-FFF Messung

Es wird deutlich, daß die beiden Meßmethoden in Bezug auf die mittleren hydrodynamischen Durchmesser recht gut korrelieren.

Die Gegenüberstellung der Polydispersitätsindizes (PCS-Messung) und der Breite der Partikelgrößenverteilung  $W$  (F-FFF Messung) ist in Abb. 4.3.4.2 dargestellt.

## Vergleich von PCS und F-FFF-Messung

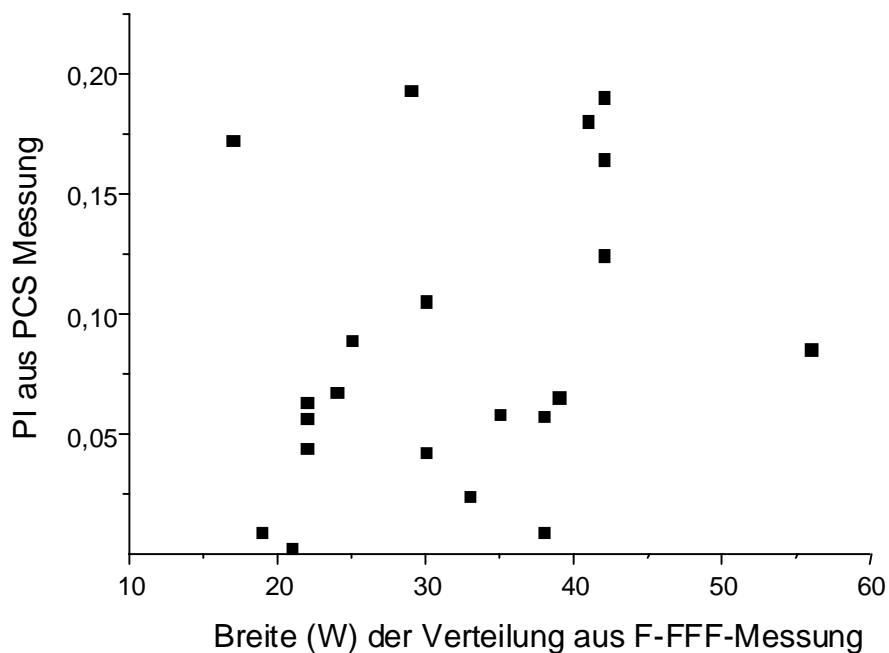


Abb. 4.3.4.2 Gegenüberstellung von Polydispersitätsindex aus PCS Messungen und Breite (W) der Partikelgrößenverteilung aus F-FFF Messung

Der Vergleich zeigt, daß der Polydispersitätsindex nicht mit der Breite der Partikelgrößenverteilungen  $W$  korreliert.

Die Schlußfolgerung dieser Betrachtung ist, daß der Polydispersitätsindex zur Beschreibung der Breite einer Partikelgrößenverteilung nur bedingt geeignet ist.

### 4.3.5 Beeinflussung der Glastemperatur

Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf Dispersionen, die über die Syntheseroute II hergestellt wurden.

Zunächst wurde überprüft, ob sich die Glastemperaturen der unfunktionalisierten Partikel nach dem ersten und zweiten Syntheseschritt unterscheiden. Mittels DSC wurden die Glastemperaturen der entsprechenden Polymeren nach dem ersten und zweiten Syntheseschritt zu jeweils 29 °C bestimmt.

In beiden Fällen wurde nur eine Glastemperatur gefunden. Das ist ein Hinweis darauf, daß keine Entmischung der Polymeren auftritt und, daß das gewünschte Copolymer entstanden ist.

Die Zugabe von verschiedenen funktionellen Monomeren im zweiten Syntheseschritt ließ erwarten, daß in den Polymeren zwei Glastemperaturen auftreten. Eine Glastemperatur, welche dem Copolymer aus BA und St entspricht und eine weitere



## Glastemperaturen

Glastemperatur, die dem Copolymer aus BA, St und dem funktionellen Monomer zuzuordnen ist.

Zunächst wurden Proben untersucht, die mit HEMA, PEMA 5 und PEMA 10 funktionalisiert wurden. Die Proben sind hinsichtlich der Syntheseparameter identisch. Der Unterschied besteht in der Kettenlänge des zugesetzten Methacrylsäureesters.

Für die untersuchten Proben wird jeweils nur eine Glastemperatur gefunden. In Tabelle 4.3.5.1 sind die Proben mit vergleichbaren Syntheseparametern und Glastemperaturen aufgeführt. (3 wt% Tensid und Teilchengrößen um 50 nm)

Dispersion	MS3	$\Delta c_p$ [J/gK]	$T_g$ [°C]
MR 04	HEMA	-0,27	24
MR 07	PEMA 5	-0,27	22
MR 06	PEMA 10	-0,23	18

Tabelle 4.3.5.1 Glastemperaturen funktionalisierter Partikel bei Einbau verschiedenen Methacrylsäureester

Die Glastemperatur nimmt demnach mit dem Einbau längerer Ketten am Methacrylsäureester etwas ab. Dies läßt sich damit erklären, daß die längeren Ketten einen Weichmachereffekt besitzen. Die Abstufung der Glastemperaturen deckt sich mit dem Gang der zur Funktionalisierung verwendeten Homopolymeren.

Bei der Synthese von unfunktionalisierten Partikeln wurde die Teilchengröße variiert. Die Bestimmung der Glastemperaturen zeigte, daß diese für größere Teilchen etwas ansteigt. Die Meßwerte sind in Tabelle 4.3.5.2 dargestellt.

Dispersion	Teilchengröße $d_h$ [nm]	$\Delta c_p$ [J/gK]	$T_g$ [°C]
MR 107	157	-0,28	27
MR 106	65	-0,22	25
MR 103	51	-0,27	23
MR 127	46	-0,35	21

Tabelle 4.3.5.2 Glastemperaturen unfunktionalisierter Partikel bei verschiedenen Teilchengrößen

Auch für funktionalisierte Partikel wird dieser Trend gefunden. In Tabelle 4.3.5.3 sind die Teilchengrößen und die entsprechenden Glastemperaturen für verschieden funktionalisierte Partikel wiedergegeben.

## Glastemperaturen

Dispersion	Monomer zur Funktionalisierung	Teilchengröße $d_h$ [nm]	$T_g$ [°C]
MR 14	PEMA 5	78	30
MR 07	PEMA 5	53	23
MR 15	PEMA 10	88	28
MR 16	PEMA 10	49	18
MR 11	M2MNP	110	27
MR 05	M2MNP	56	23
MR 13	AGE	87	26
MR 08	AGE	53	22

Tabelle 4.3.5.3 Glastemperaturen verschieden funktionalisierter Partikel bei verschiedenen Teilchengrößen

Entsprechend Tabelle 4.3.5.3 werden für die größeren Partikel etwas höhere Glastemperaturen gefunden.

Der Einbau des Monomers ITC-835 mit 33 wt% Anteil im zweiten Syntheseschritt liefert die Glastemperaturen entsprechend Tabelle 4.3.5.4. Diese liegen bei den untersuchten Proben um 30°C. Ein Unterschied zwischen kleineren und größeren Teilchen macht sich nicht bemerkbar.

Dispersion	MC1 BA [wt%]	MC2 St [wt%]	XLC DVB [wt%]	MS1 BA [wt%]	MS2 St [wt%]	MS3 ITC-835 [wt%]	XLS DVB [wt%]	SDS [wt%]	$d_h$ [nm]	$T_g$ [°C]
MR 01	50	50	1	33	33	33	1	3	71	30
MR 02	50	50	1	33	33	33	1	3	65	30
MR 03	50	50	1	33	33	33	1	3	71	30
MR 25	50	50	1	33	33	33	1	3	57	31
MR 26	50	50	1	33	33	33	1	0,75	90	31

Tabelle 4.3.5.4 Glastemperaturen der mit ITC-835 funktionalisierten Dispersionen

Durch Variation der Basiszusammensetzung lässt sich die Glastemperatur der Dispersionsteilchen beeinflussen. Durch Verwendung von MMA und MAN konnten die in Tabelle 4.3.5.5 wiedergegebenen Glasstufen eingestellt werden.

Dispersion	MC1 [wt%]	MC2 [wt%]	XLC DVB [wt%]	MS1 [wt%]	MS2 [wt%]	XLS DVB [wt%]	SDS [wt%]	$T_g$ [°C]
MR 116	MAN 99	0	1	BA 99,3	0	0,7	0,4	88
MR 114	50 MAN	50 St	1	50 MAN	50 St	0,7	0,4	118
MR 113	MMA 79,2	20,8 St	1	MMA 50	50 St	0,7	0,4	114
MR 112	50 MMA	50 St	1	50 MMA	50 St	0,7	0,4	103,8

Tabelle 4.3.5.5 Variation der Basiszusammensetzung und damit erhaltene Glastemperaturen

## Glastemperaturen

Für die Probe MR 116 wurde im ersten Syntheseschritt nur MAN und im zweiten Schritt BA verwendet. Für diese Probe wird nur eine Glasstufe gefunden. Der Zusatz von MMA an Stelle des BA in der Basiszusammensetzung lieferte für die Proben MR 113 und MR 112 Glastemperaturen über 100°C. Der Einsatz von reinem MAN in beiden Syntheseschritten liefert die höchste Glastemperatur von 118°C.

Der zusätzliche Einbau von ITC-835 unter Verwendung von MAN und MMA/St 1:1 bewirkt eine geringe Absenkung der Glastemperaturen (Tabelle 4.3.5.6).

Dispersion	MC1 [wt%]	MC2 [wt%]	XLC DVB [wt%]	MS1 [wt%]	MS2 [wt%]	MS3 ITC- 835 [wt%]	XLS DVB [wt%]	SDS [wt%]	T <sub>g</sub> [°C]
MR 101	0	100 St	1	66 St	0	33	0,7	0,4	110
MR 112 d	50 MMA	50 St	1	33 MMA	33 St	33	0,7	0,4	95
MR 115	50 MAN	50 St	1	33 MAN	33 St	33	0,7	0,4	116

Tabelle 4.3.5.6 Beeinflussung der Glastemperatur durch zusätzlichen Einbau des Monomers ITC-835

Bei dem Vergleich der Dispersionen MR 112 d mit MR 112 und MR 115 mit MR 114 zeigen die Proben mit ITC-835 eine etwas niedrigere Glastemperatur. Die ITC-835-haltige Poly-Styrol-Dispersion liefert dagegen die Glasstufe für reines Poly-Styrol. Der Weichmachereffekt tritt in diesem Fall nicht auf.

Bei Synthesen unter Verwendung des Monomers EMP wurde die Basiszusammensetzung unter Variation des EMP-Gehaltes untersucht. In Tabelle 4.3.5.7 sind die gemessenen Glastemperaturen bei entsprechenden EMP-Gehalten wiedergegeben.

Dispersion	MC1 BA [wt%]	MC2 St [wt%]	XLC DVB [wt%]	MS1 BA [wt%]	MS2 St [wt%]	MS3 ITC- 835 [wt%]	XLS DVB [wt%]	SDS [wt%]	T <sub>g</sub> [°C]
MR 127	50	50	2	49	49	0	0,9	4	21
MR 126	50	50	2	45	45	10	0,9	4	21
MR 129	50	50	2	25	25	50	0,9	4	22
MR 130	50	50	2	5	5	88	2	4	24

Tabelle 4.3.5.7 Glastemperaturen bei Variation des EMP-Gehaltes in der Basiszusammensetzung

Zunächst wird für die unfunktionalisierte Probe MR 127 die Glastemperatur zu 21 °C bestimmt. Damit ist diese kleiner als für die von unfunktionalisierten Partikeln weiter

## Glastemperaturen

oben bestimmte Glasstufe. Der Unterschied bei den Synthesen liegt einerseits im Tensidgehalt und andererseits in der Ansatzgröße. Die in Tabelle 4.3.5.7 aufgeführten Dispersionen sind im 1-L-Reaktionsgefäß hergestellt. Offensichtlich hat die Ansatzgröße einen Einfluß auf die Lage der Glasstufe. Die Proben sind jedoch untereinander vergleichbar. Dabei zeigt sich, daß durch Erhöhung des EMP Anteils nur eine geringe Erhöhung der Glastemperatur erreicht wird.

Die Variation der Glastemperatur zu niedrigeren Werten wurde durch Verwendung des reinen BA versucht. Die dabei erhaltenen Dispersionen zeigten schlechte Lagerstabilität bzw. wurden schon während der Synthese instabil. Hauptproblem war dabei die starke Gridbildung an Rührer und Reaktorwand. Auf weitere Versuche in diese Richtung wurde verzichtet.

### 4.4 Untersuchungen zur Dispersionsstabilität

#### 4.4.1 Stabilität bei Salzzugabe

Die Stabilität von Dispersionen des Typ II wurde in verschiedenen konzentrierten  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen über der Zeit untersucht.

In Abb. 4.4.1.1 ist die Zeit bis zur Ausflockung der Dispersionsteilchen über der Konzentration der  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung dargestellt.

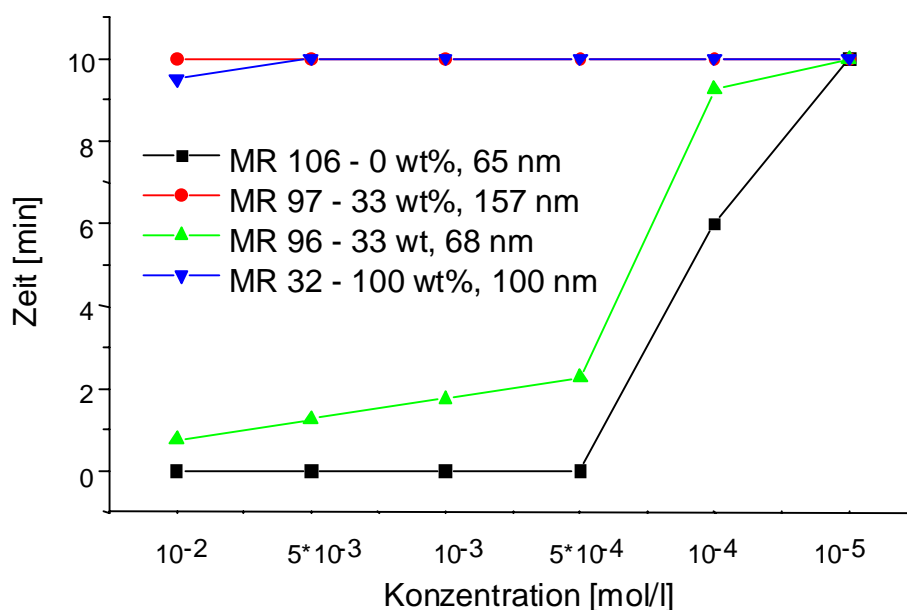


Abb. 4.4.1.1 Stabilität verschiedener Dispersionen bei Zugabe von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen unterschiedlicher Konzentration im Zeitraum von 10 min

## Dispersionsstabilität

Aus Abb. 4.4.1.1 geht zunächst hervor, daß die mit Phosphorsäureester (ITC-835) funktionalisierte Dispersion MR 32 über den betrachteten Zeitraum in allen  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen stabil bleibt. Dagegen wird für die unfunktionalisierten Teilchen der Dispersion MR 106 ab einer Konzentration von  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l Koagulation beobachtet. Für geringere Konzentrationen bleibt die Dispersion stabil. Aus der Abbildung geht weiter hervor, daß alle Dispersionsen in sehr verdünnten  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen mit  $10^{-5}$  mol/l stabil bleiben.

Die Dispersionsen MR 106 und MR 96 sind hinsichtlich der Teilchengröße vergleichbar und unterscheiden sich nur durch die Funktionalisierung mit dem Monomer ITC-835. Die funktionalisierten Teilchen zeigen demnach eine etwas bessere Stabilisierung gegenüber Elektrolytzusatz.

Beim Vergleich der Dispersionsen MR 97 und MR 96 fällt auf, daß die größeren Teilchen die stabileren Dispersionsen bilden. Zur Erklärung dieses Befundes können die Ladungen pro  $\text{nm}^2$ -Kugeloberfläche herangezogen werden (Kap. 4.5.1). Die Teilchen der Dispersion MR 97 weisen ca. 3 und die der Dispersion MR 96 ca. 1,5 Ladungen pro  $\text{nm}^2$  auf. Damit stehen bei den größeren Teilchen mehr Ladungen für die Salzbildung zur Verfügung. Außerdem sollte bei Verminderung der Oberflächenladung die elektrostatische Stabilisierung der Dispersionsteilchen geringer ausgeprägt sein, womit die Koagulation noch begünstigt wird.

Damit ist auch die Stabilität der Dispersionsteilchen der Probe MR 32 zu erklären. Die Teilchen weisen mit ca. 4 Ladungen pro  $\text{nm}^2$  die höchste Ladungsdichte auf.

Die Funktionalisierung bewirkt demnach eine Stabilisierung der Dispersionsen gegen Elektrolytzusatz.

### 4.4.2 Dispersionsstabilität bei verschiedenen pH-Werten

Zur Beurteilung der Dispersionsstabilität wurden verschiedene, ultrafiltrierte Dispersionsen in Pufferlösungen (pH=3,82) gegeben. In Tabelle 4.4.2.1 sind die Zeiten angegeben nach denen die Dispersionsen instabil wurden. Die Dispersion galt dann als instabil, wenn sich ein deutliches Koagulat gebildet hatte.

## Dispersionsstabilität

Dispersion	Monomer im zweiten Syntheseschritt MS2	Instabile Dispersion nach:
MR 61	BA/St/DVB	30 s
MR 63	BA/St/ 33 wt% HEMA	0 s
MR 33	BA/St/ 9 wt% ITC-835	0 s
MR 25	BA/St/ 33 wt% ITC-835	Über 12 h
MR 32	100 wt% ITC-835	Über 12 h

Tabelle 4.4.2.1 Dispersionsstabilität in Pufferlösungen

Die Dispersionen MR 32 und MR 63 wurden weiter untersucht. Entsprechend Tabelle 4.4.2.2 sind die Dispersionen bei einem pH-Wert von 1,76 über 12 h stabil. Bei noch niedrigerem pH-Wert ist nur die mit ITC-835 funktionalisierte Dispersion stabil.

PH-Wert	MR 32a	MR 63a
0,43	Nach 150 min trüb	flockt sofort aus
1,76	Stabil über 12 h	stabil über 12 h

Tabelle 4.4.2.2 Dispersionsstabilität der Proben MR 32a und MR 63a

Die Dispersionsstabilität der Proben wurde bei verschiedenen pH-Werten in Pufferlösungen nach McIllovin bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4.2.3 und Tabelle 4.4.2.4 dargestellt.

Zeit [min]	2,68	3,27	3,82	4,82	5,02	6,03	6,77	7,4	8,04
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2	+	+	+	+	+	+	+	+	+
3	+	+	+	+	+	+	+	+	+
20	+	+	+	+	+	+	+	+	+
33	+	+	+	+	+	+	+	+	+
720	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Tabelle 4.4.2.3 Stabilität Dispersion MR 32 a nach Ultrafiltration FK=2,20 wt%, (+) stabil, (-) instabil

Zeit [min]	2,68	3,27	3,82	4,82	5,02	6,03	6,77	7,4	8,04
1	+	+	+	+	+	+/-	+/-	+/-	+
2	-	+	+	+	+	-	-	-	+
3	-	+	+	+	+	-	-	-	+
20	-	-	-	-	-	-	-	-	+
33	-	-	-	-	-	-	-	-	+
210	-	-	-	-	-	-	-	-	+

Tabelle 4.4.2.4 Stabilität Dispersion MR 63 a nach Ultrafiltration FK=2,16 wt%, (+) stabil, (-) instabil

Der Test zeigt, daß die mit ITC-835 funktionalisierte Dispersion MR 32 im betrachteten Zeitintervall in allen pH-Bereichen stabil bleibt. Dagegen zeigt die unfunktionalisierte Probe MR 63a schon nach kurzer Zeit Instabilität. Der Grund dafür

## Partikelladung

sind wahrscheinlich die im Puffer enthaltenen Salze und nicht die Änderung des pH-Wertes. Die Rohdispersion MR 63 war über Wochen bei einem pH-Wert von 3,4 stabil. Womit der pH-Werteinfluß auf die Instabilität für diesen Bereich ausgeschlossen werden kann.

### 4.5 Nachweis der Funktionalisierung

#### 4.5.1 Untersuchungen zur Partikelladung

Die Funktionalisierung der Dispersionsteilchen mit unterschiedlichen Mengen an ITC-835 ließen unterschiedliche Partikelladungszahlen erwarten.

Dazu wurden von den Dispersionen in Tabelle 4.5.1.1 die Partikelladungszahlen mittels Polyelektrolyttitration bestimmt.

Dispersion	MC1 BA [wt%]	MC2 St [wt%]	XLC DVB [wt%]	MS1 BA [wt%]	MS2 St [wt%]	MS3 ITC-835 [wt%]	XLS DVB [wt%]	SDS [wt%]	d <sub>h</sub> [nm]
MR 96	50	50	1	33	33	33	2	0,9	68
MR 97	50	50	1	33	33	33	2	0,2	157
MR 32	50	50	2	0	0	100	2	3,1	98
MR 107	50	50	1	50	50	0	2	0,2	157
MR 95	50	50	1	50	50	50	2	1,3	64
MR 63	50	50	1	33	33	33 HEMA	2	1,3	86

Tabelle 4.5.1.1 Dispersionen zur Bestimmung der Partikelladung

Die Methode sollte nicht auf Verunreinigungen der Dispersion reagieren. Gemessen wird nur die Ladung der Partikel. Dies wurde durch den Vergleich von Roh- und ultrafiltrierter Dispersion überprüft. Die Meßwerte sind in Abb. 4.5.1.1 dargestellt.

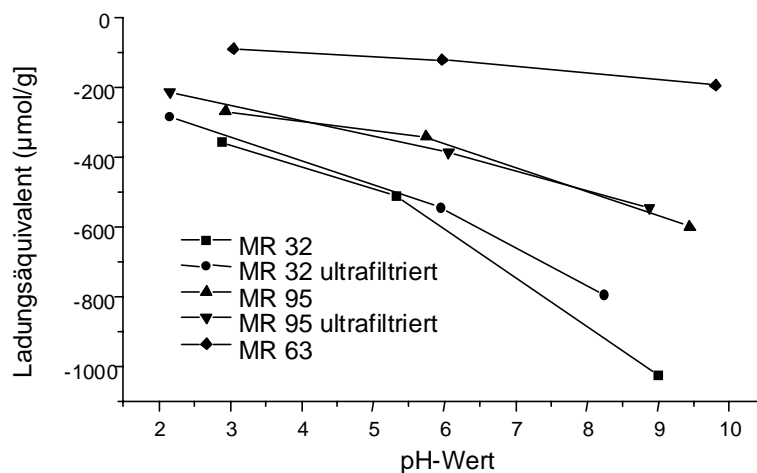


Abb. 4.5.1.1 Vergleich der Partikelladungsbestimmung von Rohdispersion und ultrafiltrierter Dispersion bei verschiedenen pH-Werten

## Partikelladung

Aus Abb. 4.5.1.1 geht hervor, daß keine Unterschiede im Rahmen der Meßgenauigkeit zwischen Rohdispersion und ultrafiltrierter Dispersion gemessen werden. Mit steigendem pH-Wert werden für die mit ITC-835 funktionalisierten Dispersionen MR 95 und MR 32 höhere Ladungsäquivalente bestimmt. Dies läßt sich mit der Dissoziation der Phosphatgruppen erklären. Da die Partikelladung offensichtlich pH-Wertabhängig gemessen wird, wurde für weitere Messungen im pH-Bereich um 3,5 gearbeitet.

Außerdem wurde der Einfluß des Feststoffgehaltes auf die ermittelten Oberflächenladungen für die Dispersionen MR 96 und MR 97 untersucht.

Dispersion	$d_h$ [nm]	Oberfläche [m <sup>2</sup> ]	Volumen [m <sup>3</sup> ]	Festkörper [wt%]	Partikel-ladung [μC/g]
MR 96	68	1,45E-14	1,65E-21	0,169	-223
				0,119	-235
				0,085	-237
				0,034	-267
MR 97	157	7,74E-14	2,03E-21	0,281	-173
				0,140	-186
				0,084	-188

Tabelle 4.5.1.2 Bestimmung der Partikelladungsäquivalente bei verschiedenen Feststoffgehalten

Aus der Tabelle 4.5.1.2 geht hervor, daß die Ladungszahlen mit abnehmenden Feststoffgehalten etwas höher bestimmt werden.

Um vergleichbare Werte bei verschiedenen Dispersionen zu erhalten, wurden die Partikelladungen bei Feststoffgehalten von 0,1 bis 0,15 wt% bestimmt.

Durch die Funktionalisierung der Partikel mit Phosphatgruppen läßt sich eine höhere Partikelladung erwarten. Dazu wurden die Dispersionen MR 97 und MR 107 untersucht. Die Proben weisen annähernd gleich große Teilchengrößen auf und unterscheiden sich nur hinsichtlich der Funktionalisierung. In Tabelle 4.5.1.3 sind die gemessenen Teilchendurchmesser, die daraus berechneten theoretischen Kugeloberflächen und Volumina sowie die bestimmten Partikelladungszahlen wiedergegeben.

Probe	$d_h$ [nm]	V [m <sup>3</sup> ]	A [m <sup>2</sup> ]	Q [μmol/g]	Ladung pro Teilchen
MR 97	157	2,03E-21	7,74E-14	188	229 103
MR 107	157	2,03E-21	7,74E-14	30	36 851

Tabelle 4.5.1.3 Ladungsäquivalente und Ladungen pro Teilchen für die Dispersionen MR 97 und MR 107



## Partikelladung

Aus Tabelle 4.5.1.3 geht hervor, daß für die mit Phosphat funktionalisierten Partikel eine höhere Partikelladung als für die unfunktionalisierten Teilchen gefunden wird. Die funktionalisierten Teilchen weisen demnach eine etwa 6x höhere Partikelladung auf. Die Ladungen an unfunktionalisierten Teilchen können durch anhaftendes Tensid (SDS) und durch den Einbau von Initiatorbruchstücken des APDS erklärt werden.

Neben dem Vergleich von funktionalisierten und unfunktionalisierten Partikeln ist die Gegenüberstellung von Teilchen interessant, welche mit verschiedenen Anteilen des funktionellen Monomers hergestellt wurden. Zum Vergleich der Dispersionen ist die Partikelladung pro nm<sup>2</sup> Teilchenoberfläche in Tabelle 4.5.1.4 angegeben. Die Berechnungen gehen von der vereinfachten Annahme aus, daß es sich um kugelförmige Teilchen mit festen Oberflächen handelt.

Probe	ITC-835 im zweiten Syntheseschritt [wt%]	Ladungen pro Kugel	Ladungen pro nm <sup>2</sup>
MR 107	0	36 800	0,5
MR 96	33	23 200	1,6
MR 97	33	229 100	2,9
MR 32	100	120 400	4

Tabelle 4.5.1.4 Partikelladungen pro Teilchen

Dem steht die maximale Bedeckung der Oberfläche mit 4-5 Ladungen pro nm<sup>2</sup> unter der Annahme des Platzbedarfs von 20 bis 30 Å<sup>2</sup> für die Phosphatgruppe gegenüber. Demnach scheint bei der Dispersion MR 32 die Partikelladung schon im Grenzbereich der maximalen Bedeckung zu liegen. Dies geht mit den Synthesebedingungen konform. Bei der Synthese wurde im letzten Schritt nur das für die Funktionalisierung notwendige Phosphorsäureestergemisch (ITC-835) zugesetzt.

Neben der Bestimmung der Partikelladungen wurde untersucht, ob sich die Oberflächenladungen durch Zugabe von Salzen verändern lassen. Dabei soll von der Annahme ausgegangen werden, daß sowohl Titan- als auch Aluminiumsalze mit Phosphatgruppen schwerlösliche Salze bilden. Dies sollte zur Blockierung von Ladungen auf der Oberfläche führen. Voraussetzung dafür ist, daß die Salzbildung auf der Partikeloberfläche stattfindet.

## Partikelladung

So wurden zur Dispersion MR 32 geringe Mengen einer  $\text{TiCl}_3$ -Lösung gegeben. Es konnte eine Abnahme der Partikelladungsäquivalente mit zunehmender  $\text{TiCl}_3$ -Zugabe beobachtet werden. Auf die quantitative Darstellung der Ergebnisse soll an dieser Stelle verzichtet werden. Der Grund dafür ist, daß das zugegebene  $\text{TiCl}_3$  teilweise Hydrolyse zu schwer löslichem  $\text{TiOCl}_3$  erfährt und somit keine genauen Konzentrationsangaben gewährleisten kann.

Deshalb wurde die Wirkung des Zusatzes einer 0,01 M Aluminiumsulfatlösung untersucht. In Tabelle 4.5.1.5 sind die durch den Zusatz theoretisch zu erwartenden Partikelladungen den Meßwerten gegenübergestellt. Bei den gemessenen Werten handelt es sich um Mittelwerte aus jeweils drei Messungen.

Zugabe Ladungsäquivalent $\text{Al}^{3+}$ [ $\mu\text{mol/g}$ ]	Theoretische Partikelladung [ $\mu\text{mol/g}$ ]	Gemessene Partikelladung [ $\mu\text{mol/g}$ ]
0	45,6	-
5,4	40,1	40,3
6,20	25,5	25,7
10,9	8,9	10,9

Tabelle 4.5.1.5 Abnahme der Partikelladungen bei Zugabe von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung

Die Messung zeigt, daß äquivalent zur Salzzugabe die Ladungen auf der Partikeloberfläche verschwinden. Das legt nahe, daß die Salzbildung direkt auf der Partikeloberfläche stattfindet.

Nach der letzten Zugabe der  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung wurde das Partikelladungsäquivalent mit  $167 \mu\text{mol/g}$  bestimmt. Um die zeitabhängige Veränderung der Partikelladung zu überprüfen wurde von der gleichen Lösung das Ladungsäquivalent nach 90 min bestimmt. Es wurde ein Wert von  $169 \mu\text{mol/g}$  erhalten. Daraus kann geschlossen werden, daß die Salzbildung in dem betrachteten Zeitintervall irreversibel ist.

## Zetapotentialbestimmung

### 4.5.2 Zetapotentialbestimmung

Von ausgewählten Dispersionen konnte das Zeta-Potential bestimmt werden. Vor der Messung wurden die Dispersionen mittels Ultrafiltration gereinigt.

In Abb. 4.5.2.1 sind die gemessenen Zeta-Potential bei verschiedenen pH-Werten dargestellt.

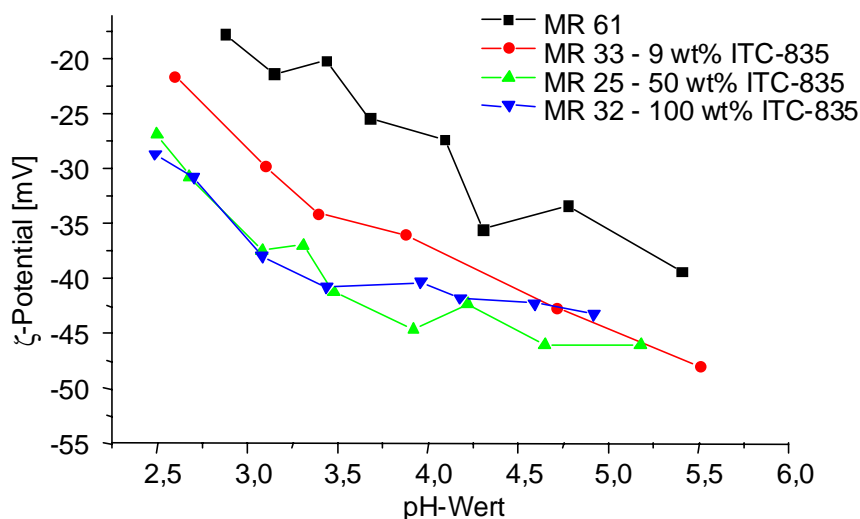


Abb. 4.5.2.1 Zetapotentialmessung an verschiedenen Dispersionen

Zunächst interessiert der Vergleich von unfunktionalisierten mit ITC-835 funktionalisierten Teilchen. Es zeigt sich, daß die Zeta-Potentiale der funktionalisierten Dispersion MR 33 (9 wt% ITC-835) negativer ausfallen als für die unfunktionalisierte Probe MR 61. Offensichtlich liegt hier eine höhere Oberflächenladung der Partikel vor. Dies deckt sich mit den Untersuchungen zur Partikelladungsbestimmung. Für höhere Gehalte an ITC-835 wird das Zeta-Potential negativer gemessen. Es fällt auf, daß sich zwischen der Probe MR 25 (50 wt% ITC-835) und MR 32 (100 wt% ITC-835) nur geringe Unterschiede ergeben.

Es konnte gezeigt werden, daß die Funktionalisierung die Zeta-Potentiale in die gleiche Richtung beeinflusst, wie das entsprechend der bestimmten Partikelladungszahlen zu erwarten wäre. Wird das Zeta-Potential in erster Näherung als Potential der diffusen Doppelschicht angenommen, läßt sich die bessere Stabilität der funktionalisierten Dispersionen erklären. Außerdem läßt sich das Abscheidungsverhalten der Partikel an den Aluminiumoberflächen besser verstehen (Kap. 4.6.4). Die repulsiven Wechselwirkungen mit bereits adsorbierten Partikeln sind für funktionalisierte Teilchen größer und somit ist die Abscheidungstendenz geringer.

### 4.5.3 TEM Untersuchungen

Die Teilchen der Dispersion MR 32 und MR 97 wurden im TEM abgebildet.

In der Abb. 4.5.3.1 sind die Hellfeldaufnahmen von einzelnen Teilchen der Dispersion MR 32 dargestellt. Diese erscheinen als auf die Ebene projizierte Kugeln.

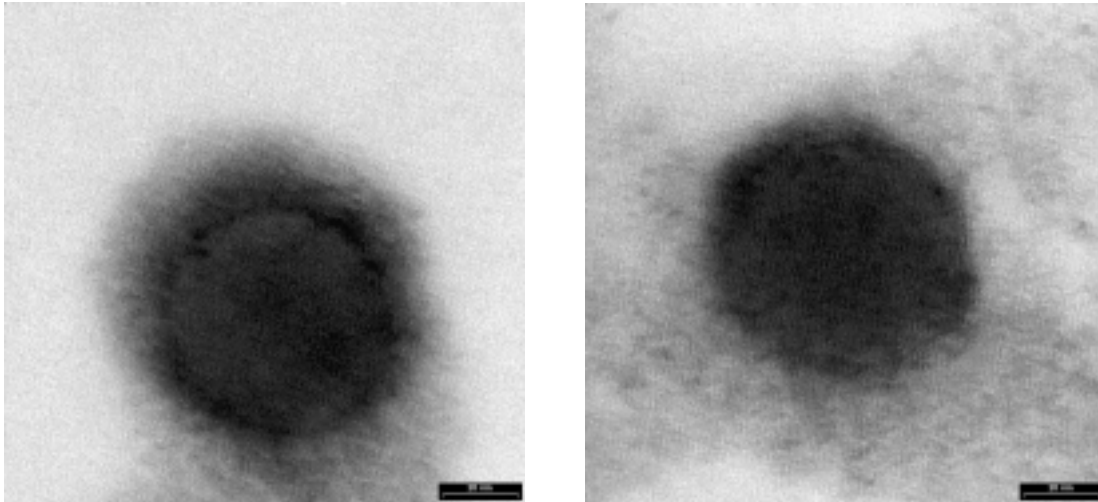


Abb. 4.5.3.1 Hellfeldaufnahmen einzelner Teilchen der Probe MR 32

Die Teilchen in Abb. 4.5.3.1 weisen Kugelgestalt auf und erscheinen sehr symmetrisch.

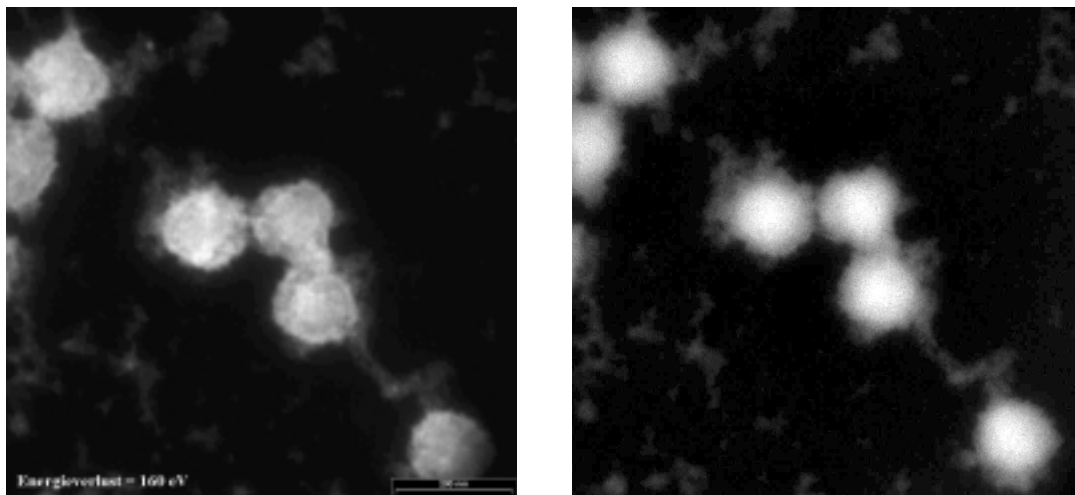


Abb. 4.5.3.2 ESI-Abbildung von Teilchen der Probe MR 97

Für die Probe MR 97 ist das ESI-Bild in Abb. 4.5.3.2 dargestellt. Auch diese Teilchen werden kugelförmig abgebildet. Die Oberfläche scheint jedoch im Vergleich zur Probe MR 32 nicht ganz so kompakt.

## Analytisches TEM

Aus obigen Abbildungen wird der Durchmesser der Dispersionsteilchen für die Probe MR 32 zu ca. 75 nm und für die Probe MR 97 zu ca. 135 nm bestimmt.

Zum Vergleich mit den hydrodynamischen Durchmessern (PCS MR 32  $d_{h,PCS}=98$  nm, MR 97  $d_h=157$  nm) ergibt sich für das Verhältnis von  $d$  zu  $d_{h,UV}$  ein Wert von 0,76 für MR 32 und 0,86 für MR 97.

Zum Nachweis der Phosphorsäuregruppen auf der Oberfläche der Partikel wurde mit Hilfe des analytischen TEM's der Energiefilter auf die Phosphorabsorption gesetzt. Dadurch war es möglich, die Verteilung der Phosphorspezies um die Partikel sichtbar zu machen.

Für die Probe MR 32 ergaben sich die in der Abb. 4.5.3.3 dargestellten P-Images.

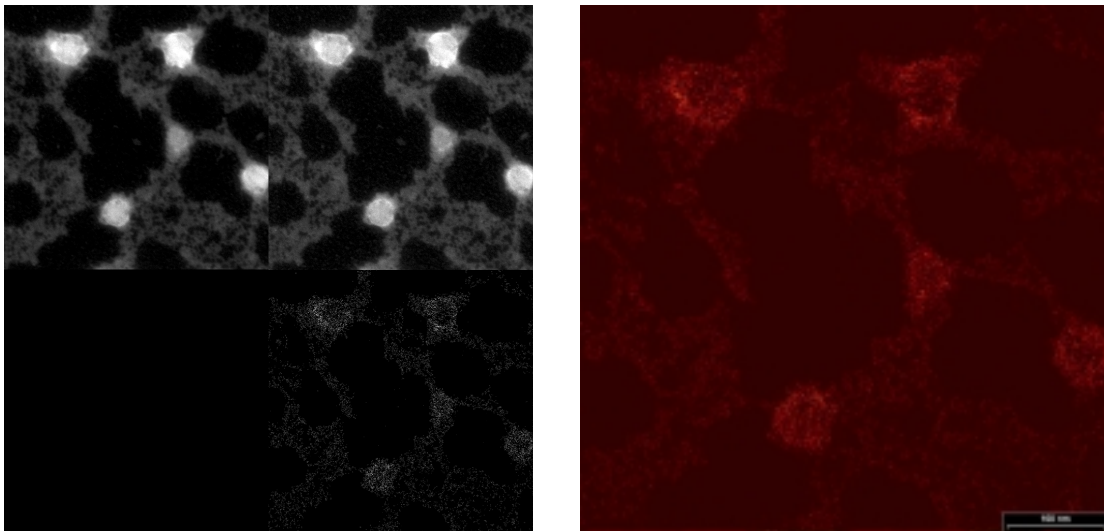


Abb. 4.5.3.3 MR 32 Überblick P-Image (li) und P-Image der Partikel (re)

Wie die Abb. 4.5.3.3 zeigt, wird das P-Signal über die gesamte Partikelfläche gefunden. Phasenseparierte Bereiche werden nicht gefunden.

Für die Teilchen der Dispersion MR 97 ist das P-Image in Abb. 4.5.3.4 wiedergegeben.

In Abb. 4.5.3.4 sind die Phosphorsignale rot bis gelb hervorgehoben. Die Färbung in den Gelbbereich entspricht einer höheren Phosphorkonzentration. Für die Probe MR 97 wird demnach eine gleichmäßige P-Verteilung um die Partikel gefunden.

In Abb. 4.5.3.4 erscheint die Mitte der Teilchen schwarz und nicht wie erwartet rot. Das ist damit zu erklären, daß die Probe an dieser Stelle dicker ist. Dadurch kann die Probe nicht durchstrahlt werden. Deshalb wird in diesem Bereich kein P-Signal

detektiert. Am Überlappungsbereich der Teilchen wird eine etwas höhere P-Konzentration gefunden.

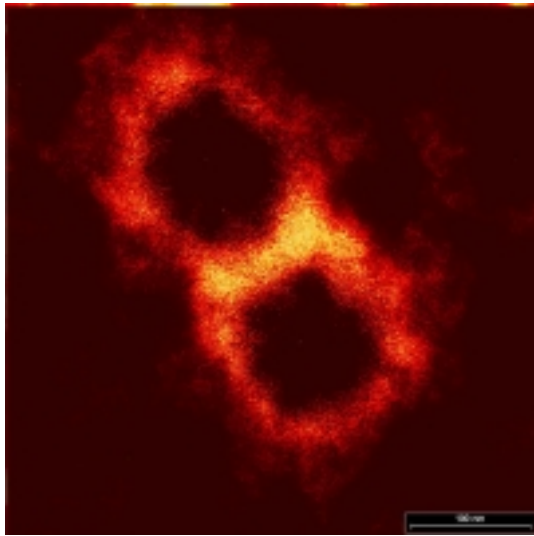


Abb. 4.5.3.4 P-Image für zwei Teilchen der Dispersion MR 97

Untersuchungen zur Filmbildung zeigten, daß die Teilchen der Dispersion MR 97 beim Trocknen hexagonale Strukturen bilden. In Abb. 4.5.3.5 ist eine solche Struktur nach dem Trocknungsprozeß im TEM abgebildet worden. Schon in der Hellfeldaufnahme fällt auf, daß neben den relativ großen auch kleinere Partikel beobachtet werden. In der P-sensitiven Abbildung erscheinen diese ebenfalls.

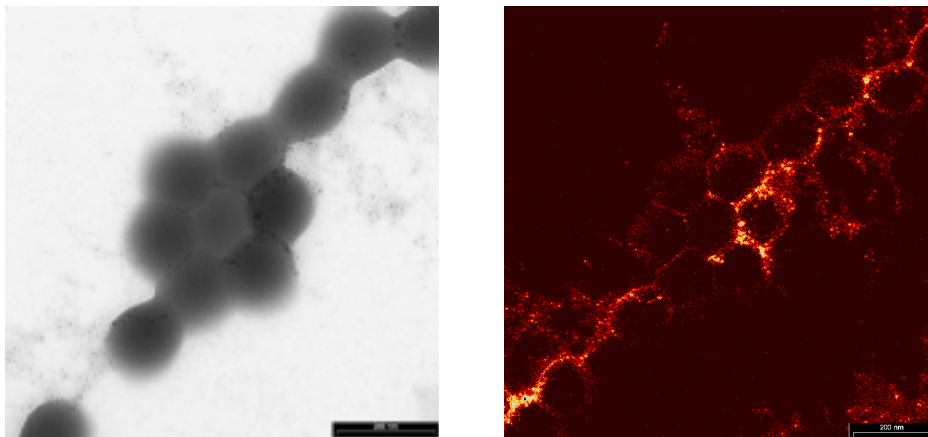


Abb. 4.5.3.5 Hellfeldaufnahme (li) und P-sensitive Abbildung (re), Probe MR 97

An diesen Stellen erscheint das P-Signal besonders stark. Das weist darauf hin, daß die kleineren Partikel größtenteils P-Spezies enthalten. Die Größe dieser Partikel liegt bei ca. 5 bis 10 nm. Bei der Partikelgrößenbestimmung mittels F-FFF und nachgeschaltetem Lichtstredetektor können Teilchen dieser Größenordnung nicht

detektiert werden. Die höhere P-Konzentration legt außerdem nahe, daß es sich um wasserlösliche Bestandteile handelt.

Weiterhin zeigt die Abbildung, daß trotz der Zusammenlagerung der Teilchen die Form erhalten bleibt. An die hexagonale Struktur lagern sich weitere Teilchen kettenförmig an.

Da auf der Oberfläche der Teilchen P-Spezies nachgewiesen wurden, wurde versucht über Salzbildung ein Metall auf der Oberfläche zu immobilisieren. Dadurch sollten die Teilchenoberflächen konturenschärfer abgebildet werden.

Die Bildung eines Aluminiumsalzes schied aus, da das energiedispersive Signal zu dicht an dem des Kohlenstoffs liegt und somit nicht gut detektierbar ist. Aus diesem Grund wurde die Salzbildung mit einem Titansalz vorgenommen. Aus Messungen der Partikelladungen war bekannt, daß bei Zugabe von Ti-Salzlösung die Oberflächenladungen verringert werden. Es kann also davon ausgegangen werden, daß sich auf der Partikeloberfläche ein Salz bildet.

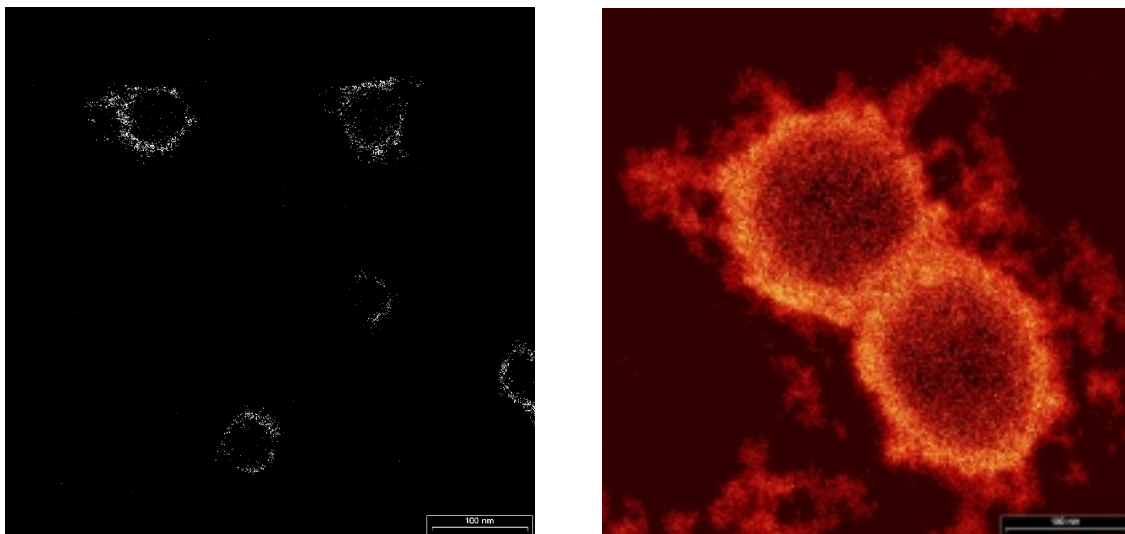


Abb. 4.5.3.6 Ti-Image für Teilchen der Dispersion MR 32 (li) und MR 97 (re)

In Abbildung 4.6.4.7 sind die energiedispersiven TEM Aufnahmen des Ti-Signals für die Proben MR 32 und MR 97 abgebildet. Bei beiden Proben handelt es sich um die gleichen Teilchen, wie sie unter Abb. 4.5.3.3 und Abb. 4.5.3.4 weiter oben abgebildet sind. Dadurch ist es möglich, die Ti- mit den P-Images zu vergleichen.

Auch dieses Signal ist, wie das P-Signal, gleichmäßig um die Partikel verteilt, was auf eine gleichmäßige Funktionalisierung der Teilchen schließen läßt.

Es zeigt sich außerdem, daß die Partikeloberfläche nicht eben und glatt, wie bei einer idealen Kugel, erscheint.



### 4.5.4 Auger-e-Map

Mit Hilfe der Auger-e-Spektroskopie ist es möglich, Informationen über die Zusammensetzung der ersten Nanometer von Oberflächen zu erhalten. Die Tiefeninformation ist sehr viel geringer als z.B. bei EDX-Messungen.

Werden die aus einer Probe emittierten Auger-Elektronen entsprechend ihrer Energie gefiltert, kann eine Elementzuordnung erfolgen. Damit sollte an ausgewählten Proben gezeigt werden, wie sich die Phosphorspezies nach der Adsorption über eine Aluminiumoberfläche verteilen. Dazu wurde zunächst eine Aluminiumfolie für 30 s in der Dispersion MR 96 ausgelagert. Aus REM Aufnahmen war bekannt, daß sich in dieser Zeit ein dichter Kugelfilm auf der Oberfläche bildet.

In Abb. 4.5.4.1 ist das entsprechende REM (li) und das energiegefilterte P-sensitive Auger-e-Map dargestellt.

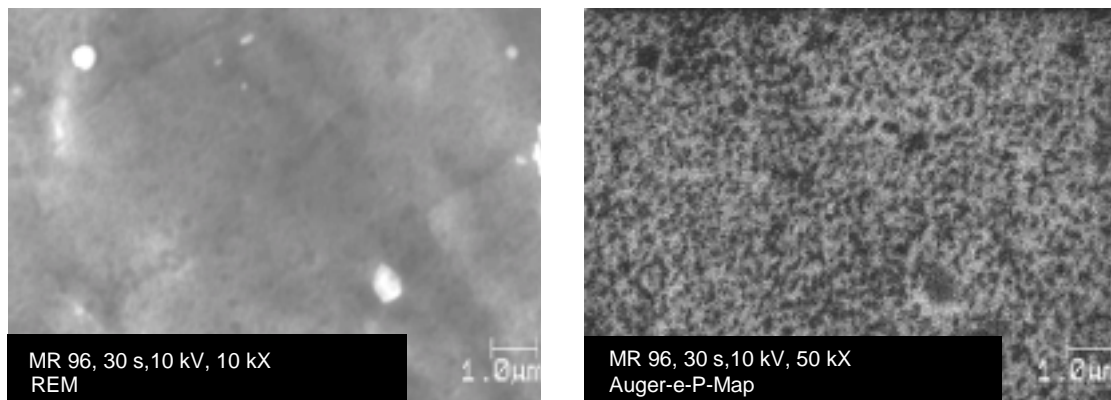


Abb. 4.5.4.1 Vergleich von REM und Auger-e-P-Map nach 30 s Adsorptionszeit der Dispersion MR 96 auf Al-Folie

Aus dem Auger-e-P-Map wird zunächst deutlich, daß die P-Signale über die ganze Probe verteilt sind. Hellere Grauwerte entsprechen dabei einer höheren P-Konzentration. Außerdem wird die Topographie der REM-Aufnahme im P-sensitiven Bild wiedergefunden. An den Stellen an denen im Film kleine Löcher auftreten werden auch keine P-Signale gefunden. Bei weiterer Vergrößerung des P-sensitiven Bildes in Abbildung Abb. 4.5.4.2 wird deutlich, daß sich die einzelnen Partikel nicht auflösen lassen. In der Abbildung ist die Dimension der zu erwartenden Partikel durch einen weißen Punkt gekennzeichnet.



## Auger-e-Map

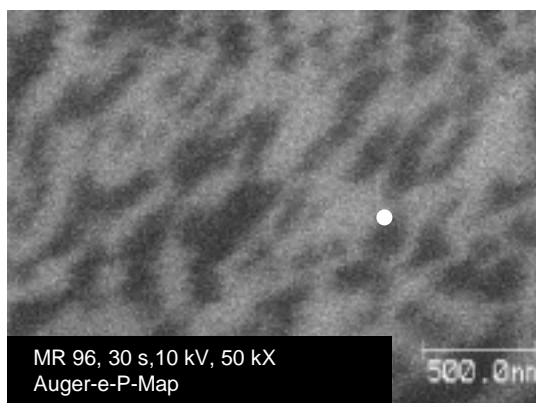


Abb. 4.5.4.2 Auger-e-Map bei höherer Vergrößerung der Probe aus Abb. 4.5.4.1

Es stellte sich die Frage, ob sich auf den Bereichen der Al-Folienoberfläche, welche nicht mit Dispersionsteilchen bedeckt sind, P-Signale nachweisen lassen. Dies wäre ein Hinweis auf eventuell im Wasser gelöste P-Spezies, die ebenfalls auf der Oberfläche adsorbieren, im REM aber nicht sichtbar sind.

In Abb. 4.5.4.3 ist der Line-Scan im REM und das zugehörige Auger-e-Signal entlang des Scans wiedergegeben.

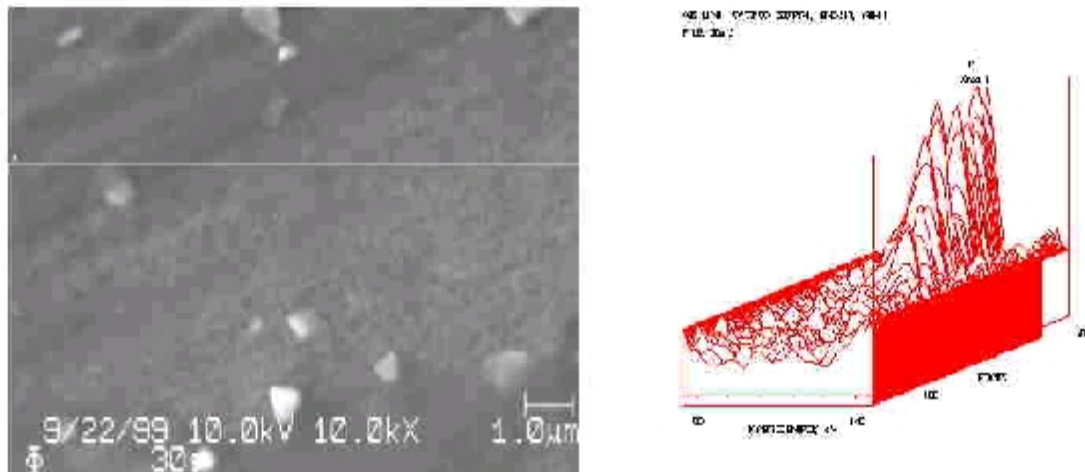


Abb. 4.5.4.3 Line-Scan im REM-Bild (li) und P-sensitives Auger-e-Signal entlang des Scans (re) für die Probe MR 96 (30 s Adsorptionszeit)

Der Line-Scan wurde so gewählt, daß im linken Bereich bis etwa zur Mitte des REM-Bildes die blanke Al-Oberfläche und danach die Kugelschicht erfaßt wird. Das P-sensitive Signal zeigt, daß zumindest im Rahmen der Nachweisgrenze auf der blanken Al-Oberfläche keine P-Spezies detektierbar sind.

## Auger-e-Map

Von größeren Partikeln der Dispersion MR 97 war bekannt, daß diese langsamer adsorbieren und die Teilchen besser im REM sichtbar sind.

An einer Folie mit 10 s Auslagerungszeit in der Dispersion wurde ein Line-Scan mit den dazugehörigen P-sensitiven Auger-e-Signal entsprechend Abb. 4.5.4.4 erhalten.

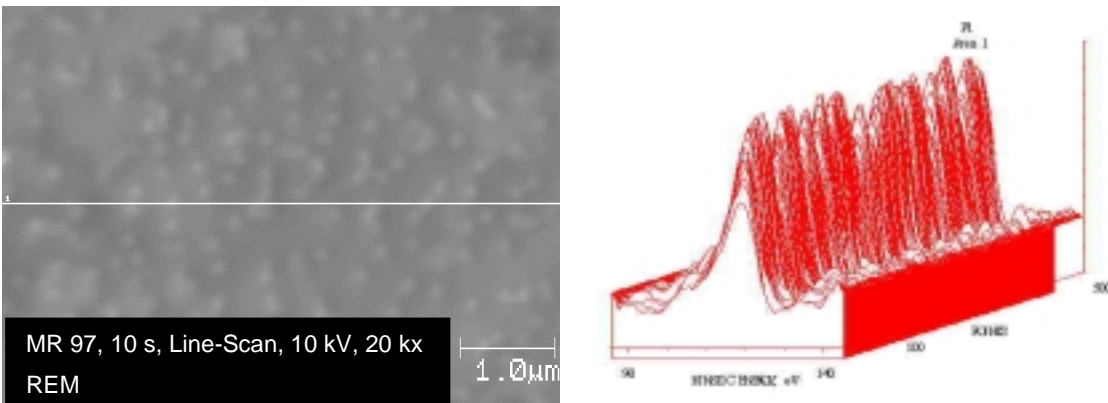


Abb. 4.5.4.4 Line-Scan im REM-Bild (li) und P-sensitives Auger-e-Signal entlang des Scans (re) für die Probe MR 97, 10 s

Es lassen sich deutlich die vom Line-Scan erfaßten Partikel im P-sensitiven Signal abbilden.

Von einer Probe der gleichen Dispersion mit 50 s Adsorptionszeit wurde ein P-sensitives Auger-e-Map erstellt. Die Kugeln liegen entsprechend der REM-Aufnahme noch mit freien Zwischenräumen auf der Oberfläche vor. In Abb. 4.5.4.5 sind die entsprechenden Aufnahmen abgebildet.

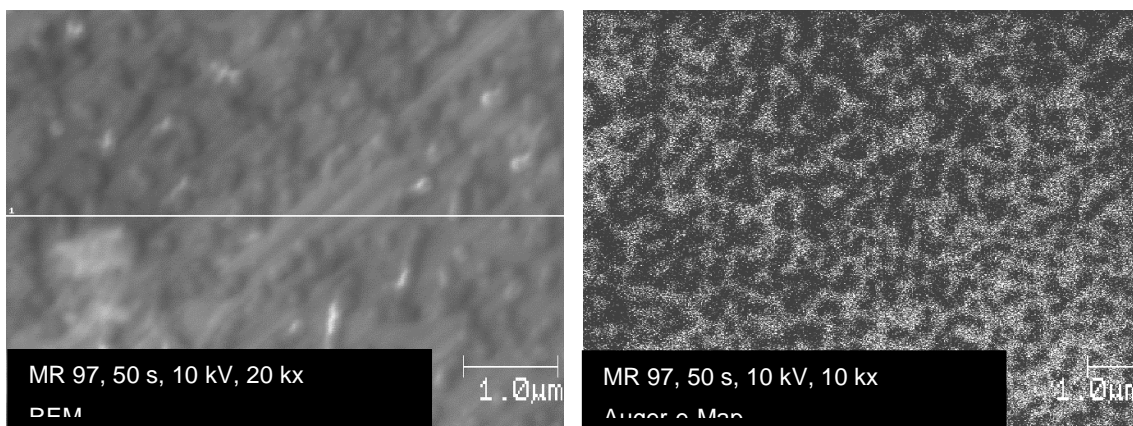


Abb. 4.5.4.5 Vergleich von REM (li) und Auger-e-P-Map (re) nach 50 s Adsorptionszeit der Dispersion MR 97 auf Al-Folie

In Abb. 4.5.4.5 entsprechen hellere Graubereiche einem höheren P-Signal. Somit werden für diese Probe zwischen den Partikel keine P-Signale erhalten.

## NMR-Untersuchungen an Dispersionen

### 4.5.5 NMR-Untersuchungen am Monomer ITC-835 und an Polymerdispersionen

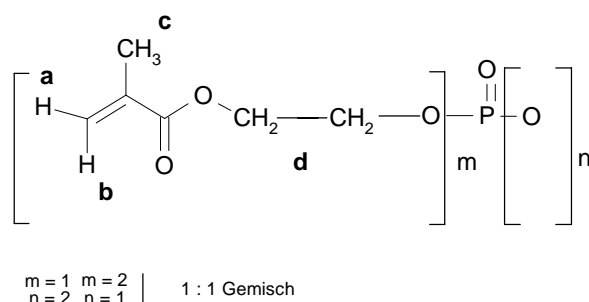
Zur Charakterisierung des ITC-835 Monomerengemisches wurden zunächst  $^1\text{H}$ -Spektren in Methanol aufgenommen und die in Tabelle 4.5.5.1 wiedergegeben Signale gefunden.

Signallage [ppm]	Intensität	Zuordnung
1,99	3,016	c
4,0-4,5	0,783 1,180 2,157	d
5,70	1,006	a
6,16	1,000	b

Tabelle 4.5.5.1  $^1\text{H}$ -NMR-Signale in Methanol für ITC-835

Die Signalzuordnung in Abb. 4.5.5.1 kann anhand ähnlicher Spektren erfolgen<sup>311,312</sup>.

Abb. 4.5.5.1 Signalzuordnung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums entsprechend Tabelle 4.5.5.1 für ITC-835



Die Signale der Protonen a,b und c spalten sich doppelt auf. Das Verhältnis der Signalintensitäten ist in der folgenden Tabelle 4.5.5.2 wiedergegeben.

Signal	Verhältnis der Intensitäten
1,99	1,43
5,70	1,55
6,16	1,37

Tabelle 4.5.5.2 Signalintensitäten des  $^1\text{H}$ -Spektrums des ITC-835 Gemisches  
Die aufgespaltenen Signale zeigen wiederum eine Feinaufspaltung.

Da in Methanol gemessen wurde, ist das Signal bei 3,4 ppm diesem zuzuordnen. Das Signal bei 5 ppm wird durch das im Methanol enthaltene Wasser verursacht. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum werden mehrere Signale gefunden. Das ist ein Hinweis darauf, daß es sich nicht um das reine Substanzgemisch handelt. Insgesamt ergeben sich 9 verschiedene Phosphorsignale. Somit sind ebensoviele verschiedene Phosphorspezies in der Substanz enthalten.

## NMR-Untersuchungen an Dispersionen

Die intensivsten Signale werden bei 2,18; 1,26 und 0,30 ppm gefunden. Das letztere Signal ist ein Hinweis auf noch vorhandene Phosphorsäure. Die von null verschiedene Verschiebung kann von Lösungsmiteinflüssen herrühren. Deshalb wurde ein weiteres Spektrum in einem Methanol-Wasser-Gemisch aufgenommen. In diesem Fall rücken die Signale weiter zusammen.

Bei der Synthese der Dispersion MR 32 wurde das Monomergemisch ITC-835 eingesetzt. Anhand von  $^{31}\text{P}$ -Spektren soll gezeigt werden, daß die von den Monomeren Verbindungen bekannten Phosphorsignale auch in den Dispersionen gefunden werden.

Zunächst wurden  $^{31}\text{P}$ -Spektren des Ausgangsgemisches ITC-835 bei verschiedenen pH-Werten in Wasser aufgenommen. Analog wurde mit der fertigen Dispersion MR 32 Verfahren. Zur Reinigung wurde die Dispersion vorher ultrafiltriert.

In Abb. 4.5.5.2 sind die entsprechenden Spektren gegenübergestellt.

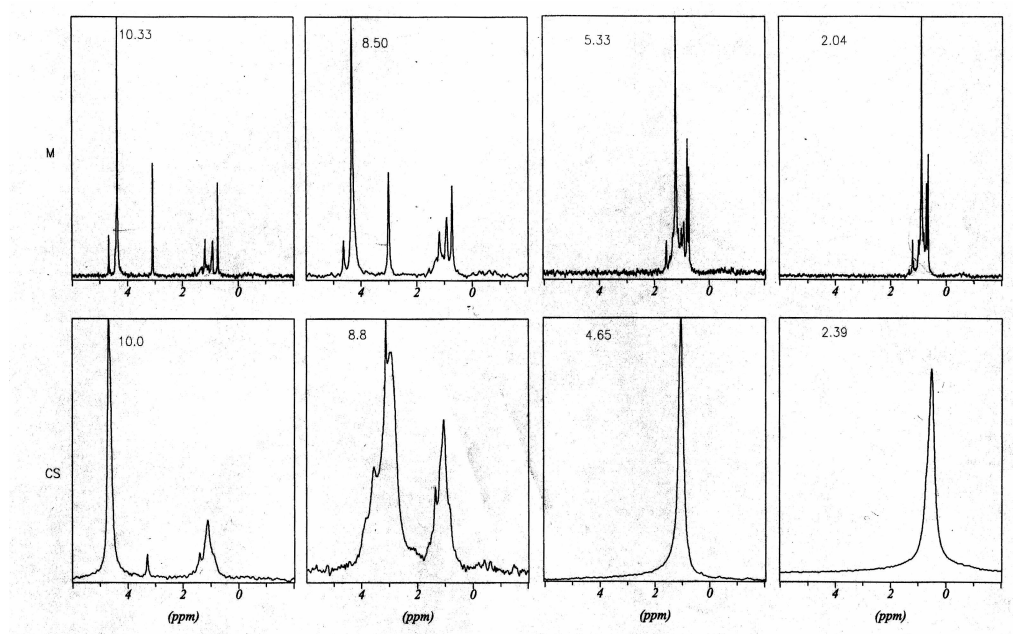


Abb. 4.5.5.2 Gegenüberstellung der  $^{31}\text{P}$ -Spektren des Monomergemisches ITC-835 und der Dispersion MR 32 bei verschiedenen pH-Werten

Für die Monomeren wird mit zunehmendem pH-Wert eine Signalaufspaltung beobachtet. Die gleiche Aufspaltung wird in den Spektren der Dispersion gefunden. Die Linienbreiten im Spektrum der Dispersion sind jedoch größer als im Spektrum der Monomeren. Dies deutet auf das Vorhandensein einer polymeren Verbindung in

## NMR-Untersuchungen an Dispersionen

den Dispersionen hin. Der Unterschied in den Spektren macht sich außerdem in den recht langen Akkumulationszeiten bei der Dispersion bemerkbar.

Eine Zuordnung der Signale zu einzelnen Phosphorspezies ist wegen der komplizierten Aufspaltung nicht möglich. Es sollte aber der Beweis erbracht sein, daß in den Dispersionsteilchen die als Monomer zugegeben Phosphorspezies wiedergefunden werden.

Um sicher zu gehen, daß die Phosphorsignale von den Teilchen stammen und nicht etwa von in Wasser löslichem Polymer, wurde die Dispersion mit NaCl versetzt. Dabei wurde davon ausgegangen, daß sich die mit den P-Spezies bildenden Na-Salze wasserlöslich sind. Durch den NaCl-Zusatz wurde die Dispersion instabil und die Mikrogeleilchen flockten aus. Die überstehende Lösung wurde abfiltriert und das gefällte Polymer mit Wasser nachgewaschen. Das Filtrat und Waschwasser wurden daraufhin auf das Vorhandensein von Phosphorsignalen überprüft. Das erhaltene  $^{31}\text{P}$ -Spektrum zeigte keine entsprechenden Signale. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß der Einbau des Monomereingemisches ITC-835 in das Polymer durch Emulsionspolymerisation gelingt.

### 4.6 Untersuchungen zur Adsorption von Partikeln auf Aluminiumsubstraten

#### 4.6.1 Kontaktwinkel bei verschiedenen Monomeren

Die Kontaktwinkelmessungen wurden an nach der Standardvorschrift gebeizten AlMg1-Bleichen vorgenommen. Diese lagerten für 3 min in verschiedenen Dispersionen aus und wurden danach abgespült und getrocknet.

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen von Dispersionen des Typs II sind in Abb. 4.6.1.1 wiedergegeben. Es handelt sich um Mittelwerte aus drei Messungen.

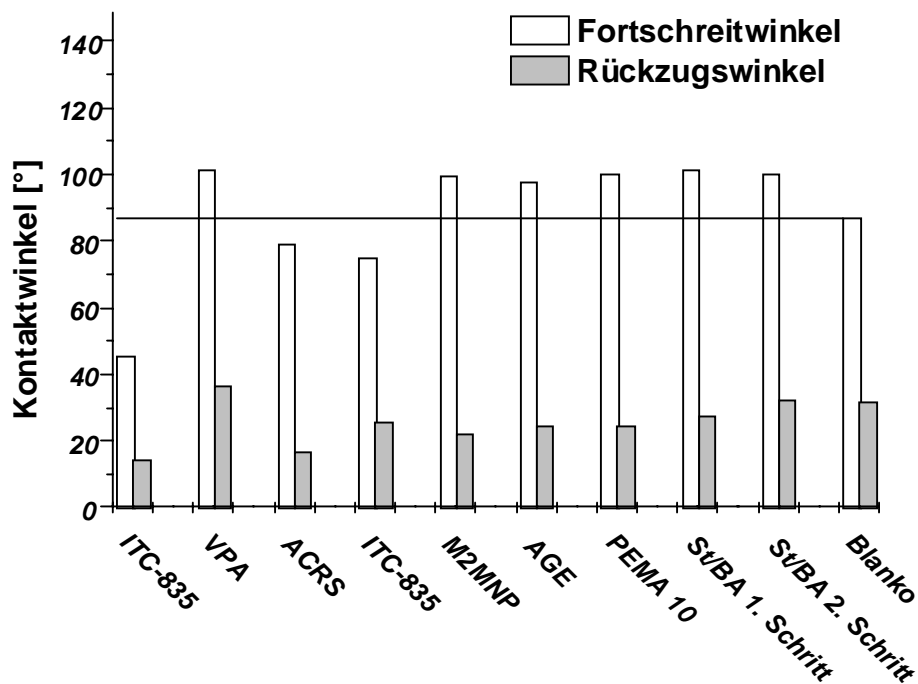


Abb. 4.6.1.1 Kontaktwinkelmessungen an AlMg1-Bleichen, nach Auslagerung in verschiedenen Dispersionen

Die Proben, welche mit den unfunktionalisierten Dispersionen nach erstem und zweitem Syntheseschritt beschichtet wurden, zeigen eine Zunahme des Kontaktwinkels gegenüber dem reinen AlMg1-Blech. Aus den höheren Kontaktwinkeln kann geschlossen werden, daß sich die Dispersionsteilchen auf der AlMg1-Oberfläche abscheiden und somit die Oberfläche hydrophobisieren. Die mit M2MNP, PEMA 10 und AGE funktionalisierten Dispersionen bewirken ebenfalls eine Hydrophobierung der Oberfläche. Dagegen bewirken die mit ITC-835 und ACRS funktionalisierten Dispersionen eine Hydrophilierung der AlMg1-Bleche. Die Abnahme der Kontaktwinkel läßt sich damit erklären, daß die zur Funktionalisierung verwendeten Monomeren ionische Strukturen besitzen und dadurch eine bessere Benetzung der Oberfläche zulassen.

## Zeitabhängige Kontaktwinkelmessungen

Die über den Syntheseweg I hergestellten Dispersionen zeigten für die unfunktionalisierte Dispersion AX 175 Fortschritt-/Rückzugswinkel von 120/33° und für die mit ITC-835 hergestellte Dispersion AX 170 Werte von 103/33°. Offensichtlich macht sich in diesem Fall der hydrophobisierende Einfluß des Styrols stärker bemerkbar.

### 4.6.2 Zeitabhängige Kontaktwinkelmessungen

Der Einfluß der Auslagerungszeit auf den Kontaktwinkel der AlMg1-Bleche wurde untersucht. Es zeigt sich, daß im betrachteten Zeitintervall von 0,5 bis 60 min Veränderungen im Benetzungsverhalten auftreten.

In Abb. 4.6.2.1 sind die zeitabhängigen Kontaktwinkelmessungen von mit ITC-835 funktionalisierten Proben gegenübergestellt.

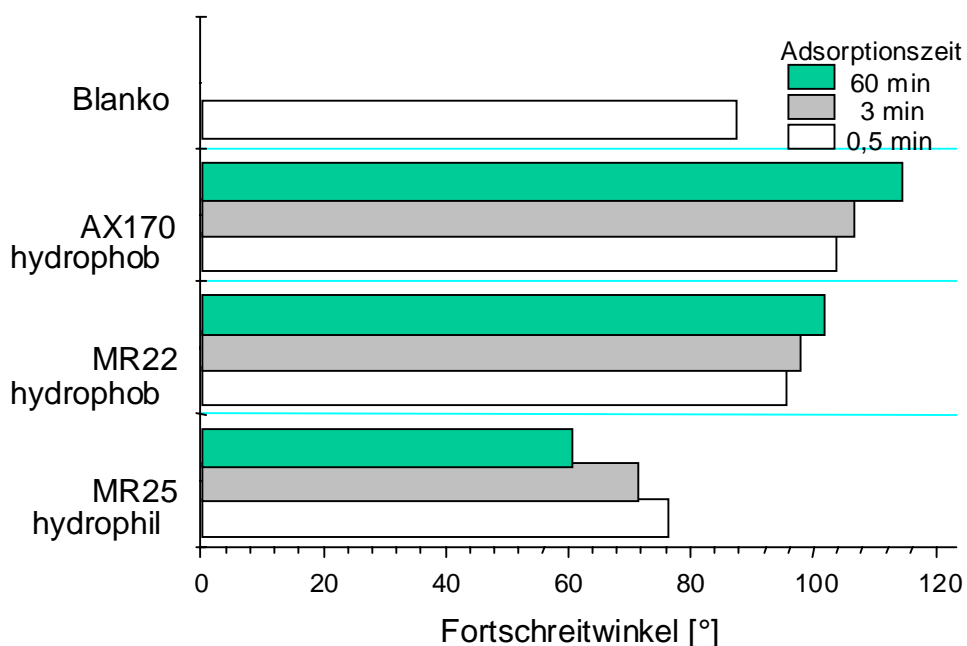


Abb. 4.6.2.1 Kontaktwinkel nach verschiedenen Adsorptionszeiten

Bei der Probe AX 170 handelt es sich um eine über den Syntheseweg I und bei MR 22 und MR 25 über den Syntheseweg II hergestellte Dispersion. Die Probe MR 22 besteht nur aus BA/St. Für diese wird mit höherer Adsorptionszeit ein Anstieg des Kontaktwinkels gefunden. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Dispersion AX 170, welche mit ITC-835 funktionalisiert wurde. Dagegen wird für die Dispersion MR 25 ein niedrigerer Kontaktwinkel gemessen.

## **Zeitabhängige Kontaktwinkelmessungen**

Der Einbau des ionischen Monomers bedingt demnach nicht zwangsläufig eine Erniedrigung des Kontaktwinkels. Von entscheidender Bedeutung ist die Zusammensetzung des Partikels. So überwiegt der hydrophobe Charakter des Styrols bei den über den Syntheseweg I hergestellten Dispersionen.

Auch für die über den Syntheseweg II hergestellten Dispersionen MR 26 (ITC-835 funktionalisiert) und MR 23 (ACRS-funktionalisiert) konnten abnehmende Kontaktwinkel mit zunehmender Adsorptionszeit beobachtet werden.



### 4.6.3 FT-IR-Untersuchungen

Für den Aufbau der Polymerpartikel wurde BA und St copolymerisiert und mit DVB vernetzt. Zur Funktionalisierung der Partikel wurde zusätzlich ein funktionelles Acrylat eingesetzt.

Im Falle der Dispersion MR 04 wurde HEMA und bei den Dispersionen MR 32 und 97 wurde ITC-835 zur Funktionalisierung eingesetzt.

In Abb. 4.6.3.1 sind die FT-IR-Bulk-Spektren der gefriergetrockneten Dispersionen MR 04, MR 32 und MR 97 dem FT-IR-Spektrum des Ausgangsmonomeren ITC-835 gegenübergestellt.

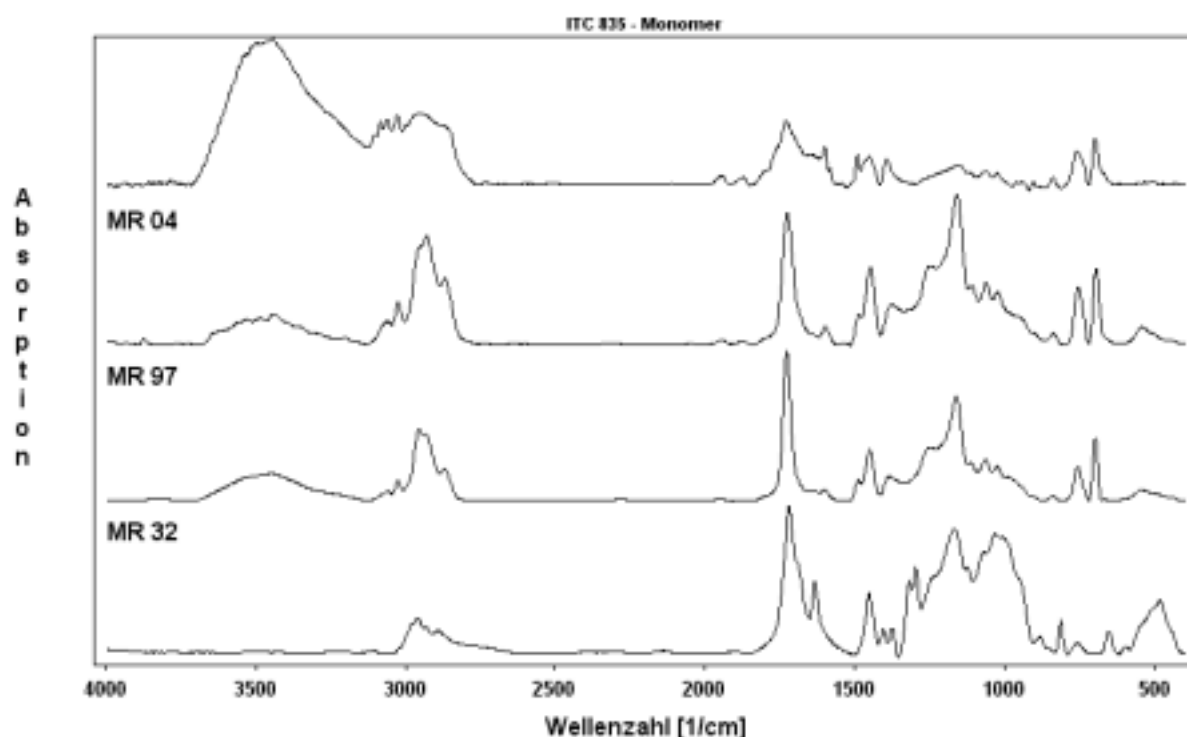


Abb. 4.6.3.1 FT-IR Bulk-Spektren der Polymere in den Dispersionen MR 04, MR 97, MR 32 und des Monomeren ITC-835

Zunächst kann in den Polymerspektren eine Bandenzuordnung des St/BA-Copolymeren durch Vergleich mit den Spektren der Homopolymeren erfolgen. Für die Dispersion MR 97 sind in Tabelle 4.6.3.1 die gefundenen Banden den Banden der Homopolymeren und Monomeren des BA's und St's gegenübergestellt.

## FT-IR-Oberfläche

BA (Monomer)	Poly-BA	gefunden	St (Monomer)	Poly-St	gefunden
2961	2960		3027	2924	2931
1727	1735	1730	1630	1800	1801 sehr schwach
1638	1455	1455	1576	1492	1493
1408	1379	1379	1494	1218	1253 sehr breit
1275	1302	1305 sehr schwach	1083	1028	1028
1192	1245	1254	991	906	907
1066	1164	1163	909	757	760
985	1065	1065	776	698	700
811	943	943	697	540	549

Tabelle 4.6.3.1 Gegenüberstellung der IR-Banden des Polymeren in Dispersion MR 97 mit St- und BA-Homopolymerisat

Die in Tabelle 4.6.3.1 aufgeführten gefundenen Banden werden bei allen auf BA/St-Copolymer basierenden Dispersionen beobachtet und sollen daher nicht für jede hergestellte Dispersion einzeln aufgeführt werden.

Bei den monomeren Verbindungen zeigt die Bande bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  das Vorhandensein der C-C-Doppelbindung an. Diese ist in den Polymerspektren nicht vorhanden. Das ist ein Hinweis darauf, daß im Polymer kein Monomer mehr vorliegt. Der Vergleich der FT-IR-Spektren von mit ITC-835 (MR 32, MR 97) und HEMA (MR 04) funktionalisierten Dispersionen zeigt Unterschiede im Bereich von  $3800$  bis  $3100\text{ cm}^{-1}$  und  $1380$  bis  $900\text{ cm}^{-1}$ . Zwischen  $3800$ - $3100\text{ cm}^{-1}$  ist die OH-Bande für die mit HEMA funktionalisierte Probe erwartungsgemäß groß.

In dem Wellenzahlbereich von  $1380$  bis  $900\text{ cm}^{-1}$  werden die Unterschiede in den Spektren durch den Einbau der Phosphorspezies verursacht.

Die eindeutige Zuordnung der Banden gestaltet sich jedoch schwierig, da typische Absorptionen der Phosphorspezies mit denen der ST/BA-Copolymeren zusammenfallen. Die Zuordnung kann daher nur durch Spektrenvergleich erfolgen. Dazu wurden die Spektren der ultrafiltrierten und gefriergetrockneten Dispersion MR 32 nach Trocknung aus verschiedenen pH-Bereichen verglichen. In Abb. 4.6.3.2 sind die Spektren gegenübergestellt.

## FT-IR-Oberfläche

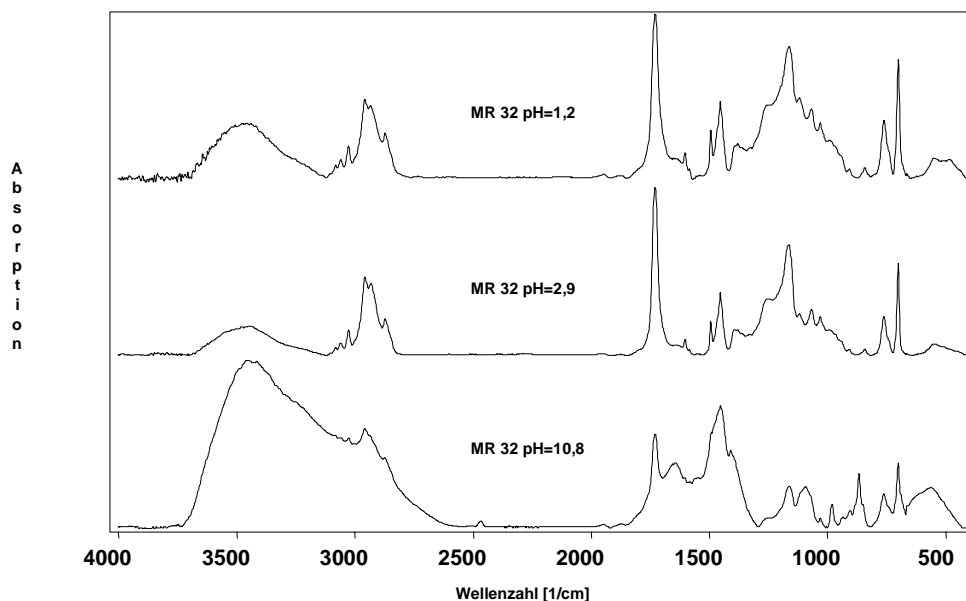


Abb. 4.6.3.2 Gegenüberstellung der FT-IR-Bulk-Spektren der Dispersion MR 32 nach Trocknung bei verschiedenen pH-Werten

Für die alkalische Probe wird zunächst eine sehr breite Bande im OH-Bereich von  $3700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  gefunden.

Außerdem werden die in Tabelle 4.6.3.2 aufgeführten Banden im Bereich von  $1400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  gefunden.

MR 32 pH=1,2	MR 32 pH=2,8	MR 32 pH=10,8	Poly-BA	Poly-St	Zuordnung zu P-Spezies
1253	1253	1253	1245	-	nicht eindeutig
1163	1163	1163	1164	-	nicht eindeutig
1118	1118	1118 unter 1092	-	-	nicht eindeutig
-	-	1092	-	-	$v_{\text{as}}$ in $\text{ROPO}_3^{2-}$
1066	1066	1066 unter 1092	1065	-	nicht eindeutig
1030	1030	1030	-	1028	nicht eindeutig
-	-	981	-	-	$v_{\text{s}}$ in $\text{ROPO}_3^{2-}$
-	-	866	-	-	Salzbildung $\text{ROPO}_3^{2-}$

Tabelle 4.6.3.2 Bandenzuordnung der FT-IR-Bulk-Spektren der Dispersion MR 32 getrocknet bei verschiedenen pH-Werten

Aus Tabelle 4.6.3.2 geht hervor, daß die Zuordnung der P-Signale nur im Falle der Bildung von  $\text{ROPO}_3^{2-}$ -Strukturen eindeutig gelingt. Die gefundenen Banden liegen in den Erwartungsbereichen für Alkylphosphonate,  $\text{RPO}_3^{2-}$  und (Alkyloxy)phosphonate,  $\text{ROPO}_3^{2-}$ , nach Thomas et al.<sup>313</sup> ( $1055\text{--}1140\text{ cm}^{-1}$  für  $v_{\text{as}}(\text{PO}_3^{2-})$  und  $970\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$  für

$\nu_s(\text{PO}_3^2)$ ). Außerdem wird sehr gute Übereinstimmung mit Ergebnissen von Ando et al.<sup>314</sup> gefunden. In Übereinstimmung mit Manley et al.<sup>315</sup> kann die Bande im Bereich von  $1160\text{ cm}^{-1}$  der  $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$ -Streckschwingung der Methacryloyloxy-Gruppierung zugeordnet werden. Dafür spricht, daß diese auch in der unfunktionalisierten Probe MR 107 gefunden wird.

Mit Hilfe der Grazing-Angle FT-IR-Technik sollte nachgewiesen werden, daß die Dispersionen auf Aluminiumoberflächen adsorbieren. Als Modellsubstrat wurde Aluminiumfolie, entsprechend der Standardvorschrift vorbehandelt, verwendet. Damit war es möglich FT-IR-Messungen in Reflektanz durchzuführen.

In Abb. 4.6.3.3 ist zunächst das Oberflächenspektrum der Al-Folie nach 5 und 30 s Adsorptionszeit in der unfunktionalisierten Dispersion MR 107 dargestellt.

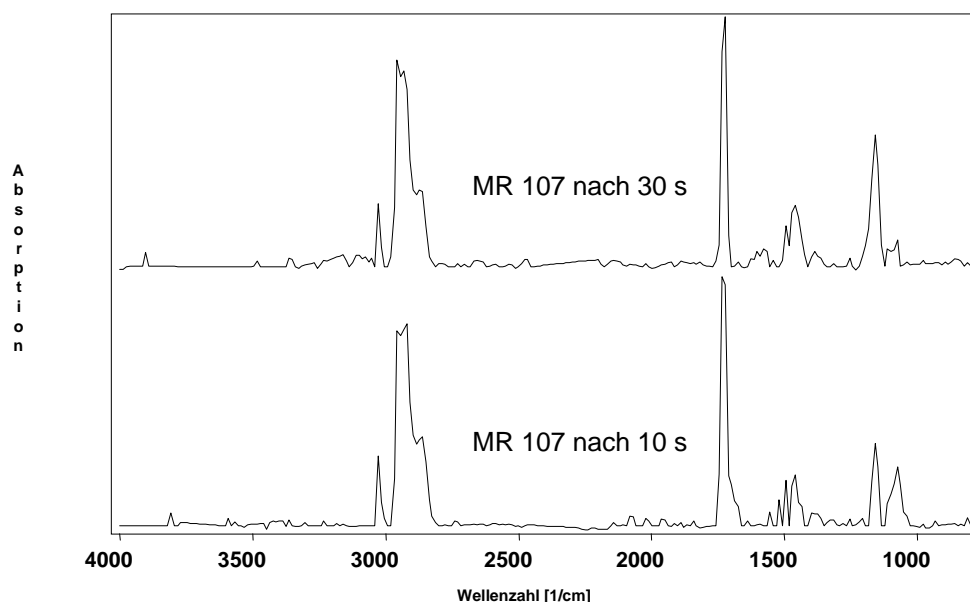


Abb. 4.6.3.3 FT-IR Oberflächenspektrum einer Al-Folie nach 10 und 30 s Auslagerung in der Dispersion MR 107

Es wird deutlich, daß schon nach 10 s Adsorptionszeit Dispersionsteilchen auf der Oberfläche nachgewiesen werden können. Die Auswertung der Integrale in Tabelle 4.6.3.3 im  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ -Bereich und unter dem Peak der  $\text{C}=\text{O}$  Schwingung ergibt keine wesentlichen Unterschiede. Dies deutet darauf hin, daß im betrachteten Zeitintervall die adsorbierten Mengen an Dispersionsteilchen nicht wesentlich verschieden sind.

## FT-IR-Oberfläche

Probe	Integral zwischen 3040-2801 $\text{cm}^{-1}$	Integral zwischen 1782-1662 $\text{cm}^{-1}$
MR 107 10s	1,20	0,51
MR 107 30s	1,18	0,53

Tabelle 4.6.3.3 Integrale im FT-IR Oberflächenspektrum der für 10 und 30 s in der Dispersion MR 107 ausgelagerten Al-Folie

Für die mit ITC-835 funktionalisierte Dispersion MR 96 sind die Oberflächenspektren nach 5, 10 und 30 s Adsorptionszeit in Abb. 4.6.3.4 wiedergegeben.

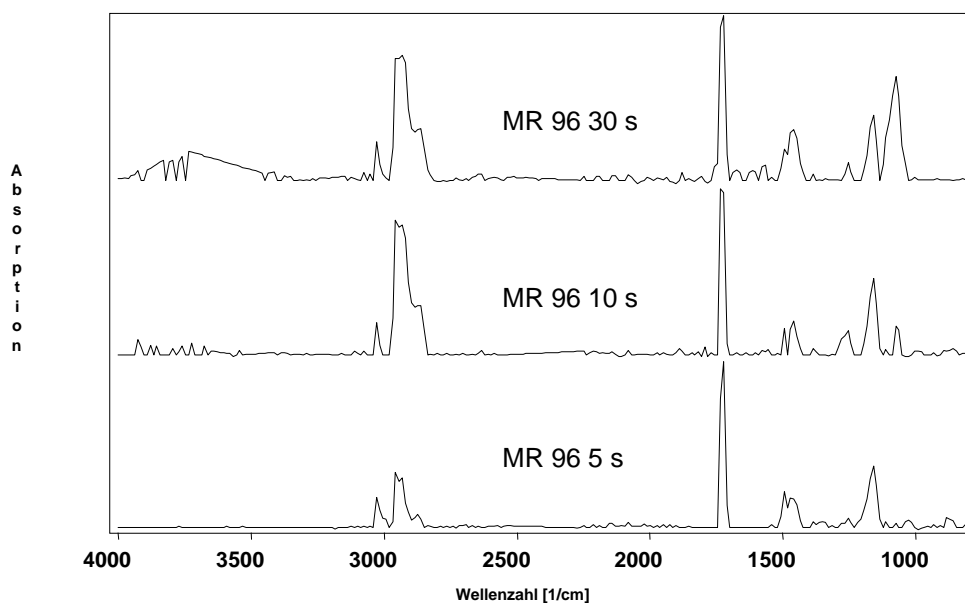


Abb. 4.6.3.4 FT-IR Oberflächenspektrum einer Al-Folie nach 5,10 und 30 s Auslagerung in der Dispersion MR 97

Die Auswertung der Integrale unter den Spektren ist in Tabelle 4.6.3.4 wiedergegeben.

Probe	Integral zwischen 3040-2825 $\text{cm}^{-1}$	Integral zwischen 1782-1698 $\text{cm}^{-1}$
MR 96 5s	0,26	0,27
MR 96 10s	0,86	0,32
MR 96 30s	0,99	0,43

Tabelle 4.6.3.4 Integrale im FT-IR Oberflächenspektrum der für 5,10 und 30 s in der Dispersion MR 97 ausgelagerten Al-Folie

Das Spektrum nach 5 s Adsorptionszeit beweist eindeutig, daß schon nach dieser kurzen Zeit Polymer auf der Aluminiumoberfläche gefunden wird.

Zwischen 5 und 10 s wird noch ein relativ großer Unterschied der Integrale im  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ -Bereich gefunden. Dagegen wird zwischen 10 und 30 s Adsorptionszeit nur

## FT-IR-Oberfläche

eine geringe Zunahme festgestellt. Das deutet darauf hin, daß der Adsorptionsprozeß in den ersten 10 s noch wesentlich schneller ist.

Für größere Adsorptionszeiten konnten keine aussagekräftigen Spektren erhalten werden. Die Ursache ist in der schlechteren Reflexion der Folien bei zu langer Auslagerungszeit zu suchen. Bei Adsorptionszeiten von 3 min erschien die Folie schon bei Betrachtung mit dem bloßen Auge wesentlich trüber.

Mit zunehmender Adsorptionszeit zeigt sich eine etwas stärker ausgeprägte Bande im Bereich von  $1070\text{ cm}^{-1}$ . Mit der Bandenzuordnung in Tabelle 4.6.3.2 fällt das Signal in den Bereich, der die Bildung von  $\text{ROPO}_3^{2-}$  ( $1095\text{ cm}^{-1}$ ) anzeigt. Dies legt nahe, daß die Anbindung der Mikropartikel auf die Al-Oberfläche mit einer Salzbildung verbunden ist.

Die zugehörige Bande bei  $980\text{ cm}^{-1}$  konnte nicht beobachtet werden. Der Grund dafür ist, daß diese Bande schon im Bulk-Spektrum wesentlich schwächer auftritt und somit bei der geringen Oberflächenkonzentration schwerer erfaßbar ist.

### 4.6.4 REM-Untersuchungen zur Adsorption

Für die Adsorptionsversuche Bleche entsprechend der Standardvorschrift vorbehandelt und für verschiedene Zeiten in den Dispersionen ausgelagert. Um den direkten Vergleich von beschichtetem zu unbeschichtetem Substrat zu haben, wurden die Bleche nur bis zur Hälfte eingetaucht. Nach der Adsorption wurden die Bleche zur Entfernung nicht fest haftender Dispersionsteilchen mit einem kräftigen Wasserstrahl abgespült und an der Luft bei Raumtemperatur trocknen gelassen. Die so beschichteten Bleche wurden mit Au/Pd besputtert und im REM betrachtet.

In Abb. 4.6.4.1 bis Abb. 4.6.4.3 sind die unbeschichteten und die beschichteten Seiten nach Auslagerung für 30 s, 3 min und 3 h in der Dispersion MR 25 dargestellt.

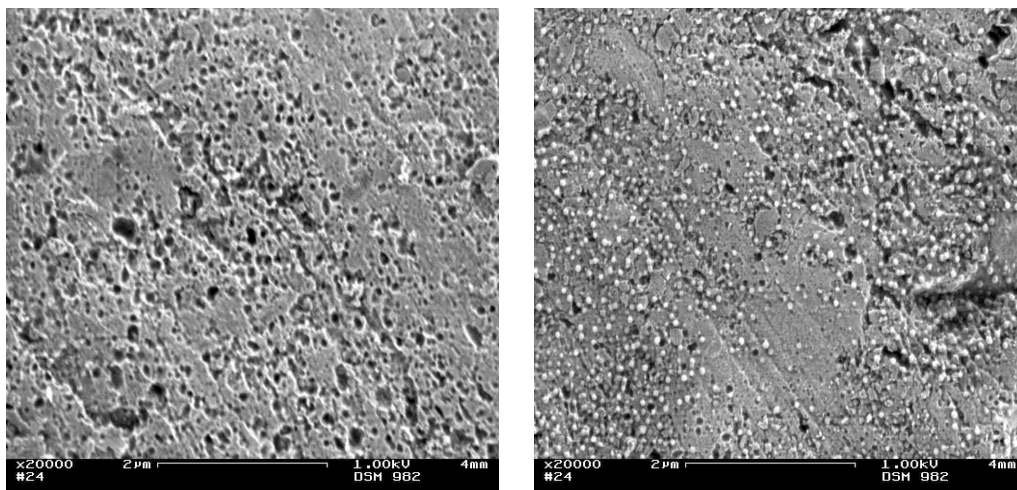


Abb. 4.6.4.1 Blanko AlMg1 Oberfläche nach Standardvorbehandlung (li) und nach 30 s Auslagerung in der Dispersion MR 25 (re)

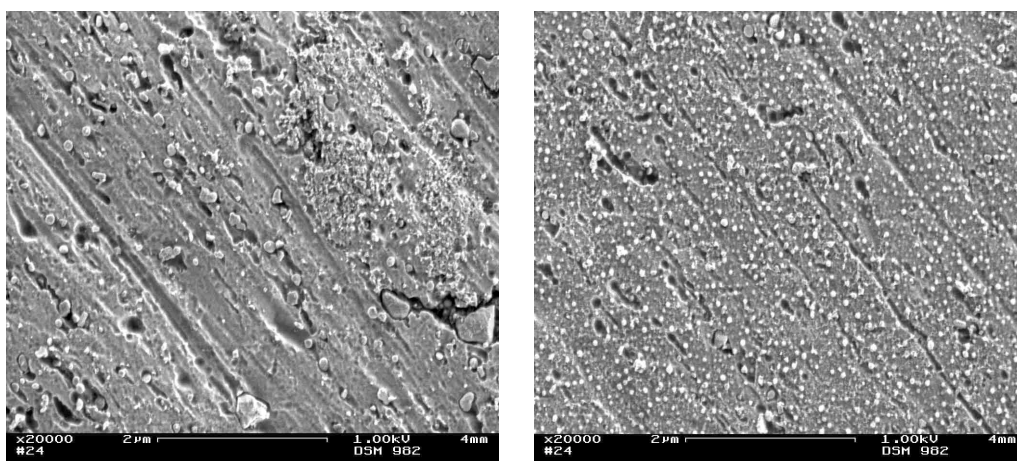


Abb. 4.6.4.2 blanko AlMg1 Oberfläche nach Standardvorbehandlung (li) und nach 3 min Auslagerung in der Dispersion MR 25 (re)



## REM - Adsorption

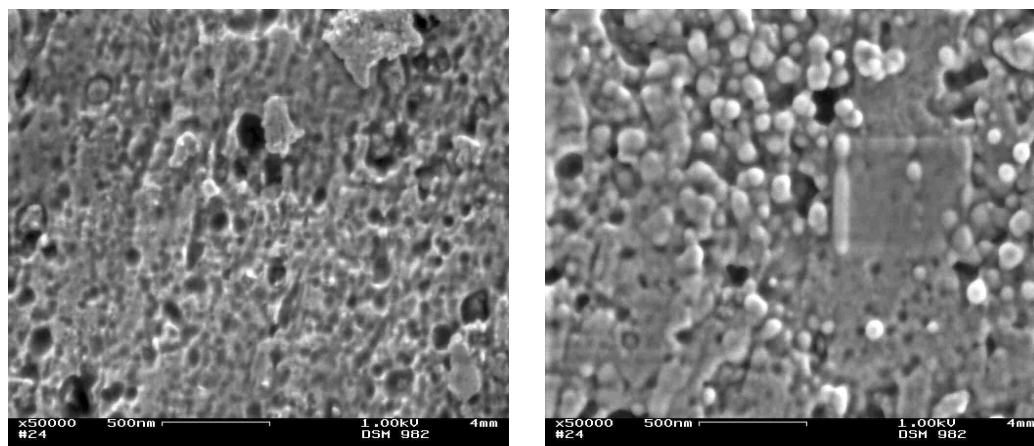


Abb. 4.6.4.3 Blanko AlMg1 Oberfläche nach Standardvorbehandlung (li) und nach 3 h Auslagerung in der Dispersion MR 25 (re)

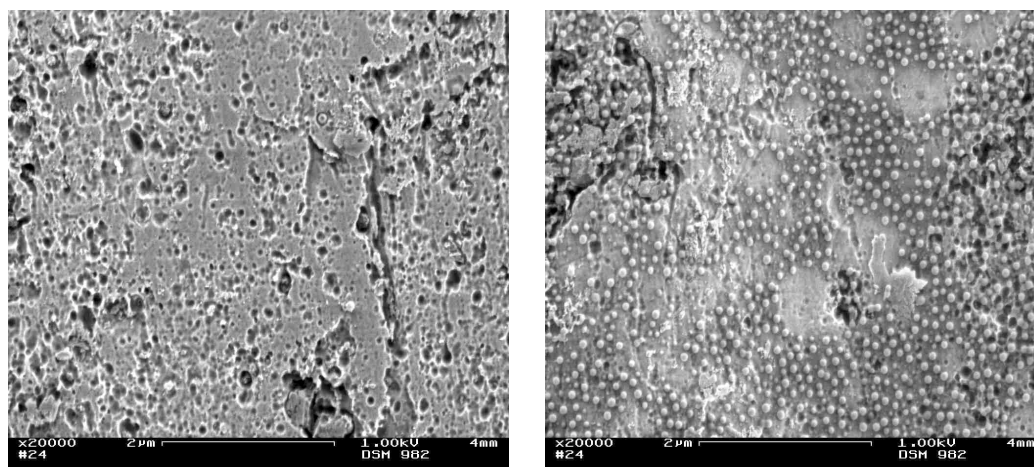


Abb. 4.6.4.4 Blanko AlMg1 Oberfläche nach Standardvorbehandlung (li) und nach 3 min Auslagerung in der Dispersion MR 26 (re)

Schon nach 30 s Adsorptionszeit wird eine Belegung der AlMg1 Oberfläche mit Partikeln gefunden. Es wird jedoch kein zusammenhängender Film gebildet. Mit zunehmender Adsorptionszeit scheint die Belegung der Oberfläche gleichmäßiger und dichter. Unter Beachtung der 50000 fachen Vergrößerung in Abb. 4.6.4.3 wird das für die Probe mit 3 h Adsorptionszeit deutlich. Selbst bei dieser Vergrößerung ist die Oberflächenbelegung dichter als bei den Proben mit 30 s und 3 min Adsorptionszeit. Für die etwas größeren Teilchen der Dispersion MR 26 werden ähnliche Abscheidungen beobachtet. In Abb. 4.6.4.4 ist die AlMg1-Oberfläche nach 3 min Auslagerungszeit für diese Probe dargestellt.

Da die verwendeten AlMg1-Bleche relativ starke Unebenheiten in den REM-Aufnahmen erkennen ließen, wurden Al-Folien für Adsorptionsversuche verwendet.



## REM - Adsorption

Die verwendeten Folien waren bei Betrachtung mit dem bloßen Auge glatt und metallisch blank. Erst die REM-Aufnahmen in Abb. 4.6.4.5 lassen bei entsprechender Vergrößerung die herstellungsbedingten Walzriefen mit einer Vorzugsrichtung erkennen. Die Oberfläche in Abb. 4.6.4.5 erscheint keineswegs glatt sondern schwammartig.

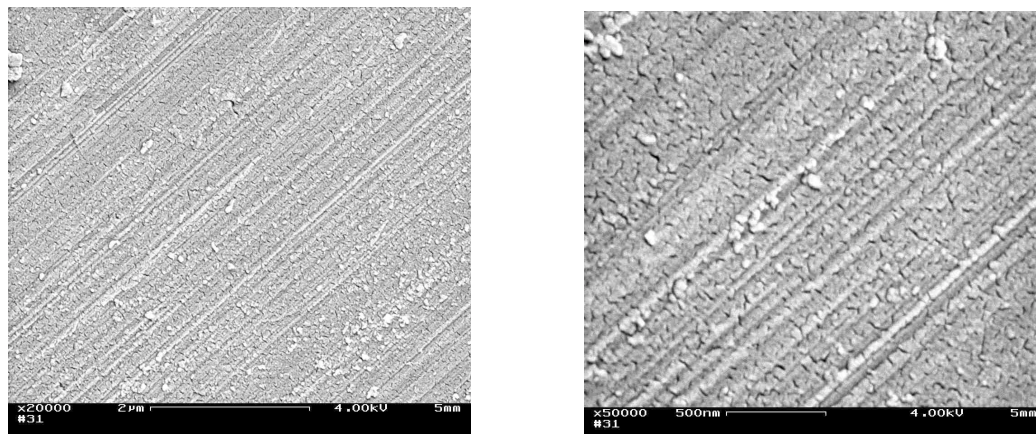


Abb. 4.6.4.5 Al-Folie Oberfläche Ausgangszustand, bei 20 000 (li) und 50 000 (re) facher Vergrößerung

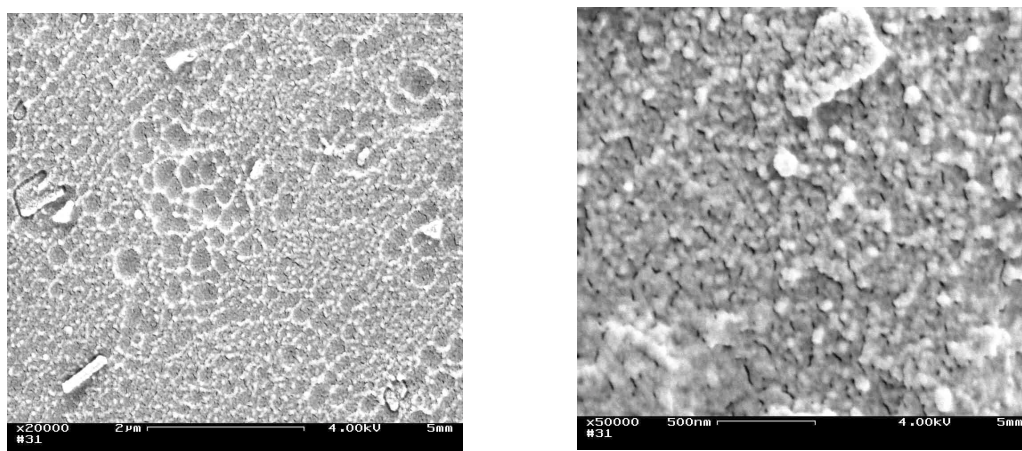


Abb. 4.6.4.6 Al-Folie sauer und basisch gebeizt, bei 20 000 (li) und 50 000 (re) facher Vergrößerung

Bei dem Beizprozeß entsprechend der Standardvorschrift wird Oberflächenmaterial abgetragen. In Abb. 4.6.4.6 ist die Oberfläche einer erst alkalisch, dann sauer dekapierten Oberfläche dargestellt. Die Walzriefen sind praktisch nicht mehr zu erkennen. Die Oberfläche erscheint bei 50 000 facher Vergrößerung rau und schwammartig.

Außerdem wurde untersucht, wie stark sich die einzelnen Vorbehandlungsschritte bei nur basischer und nur saurer Behandlung, entsprechend dem Zeit- und

## REM - Adsorption

Temperaturregime der Standardvorbehandlung, auf die Oberflächentopografie auswirken.

Nach der basischen Vorbehandlung erscheint die Al-Folienoberfläche entsprechend Abb. 4.6.4.7.

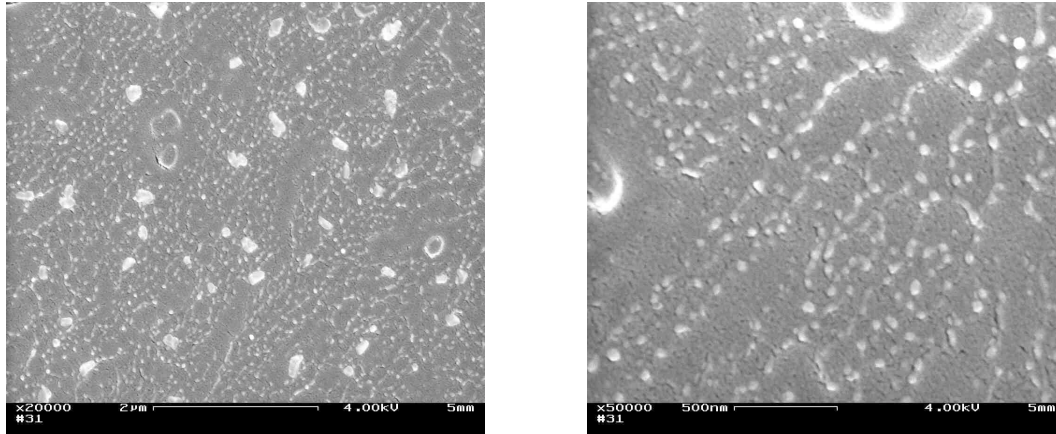


Abb. 4.6.4.7 Al-Folie basisch gebeizt, bei 20 000 (li) und 50 000 (re) facher Vergrößerung

Der Beizabtrag im alkalischen Beizschritt ist offensichtlich so groß, daß die Walzriefen vollständig abgetragen werden.

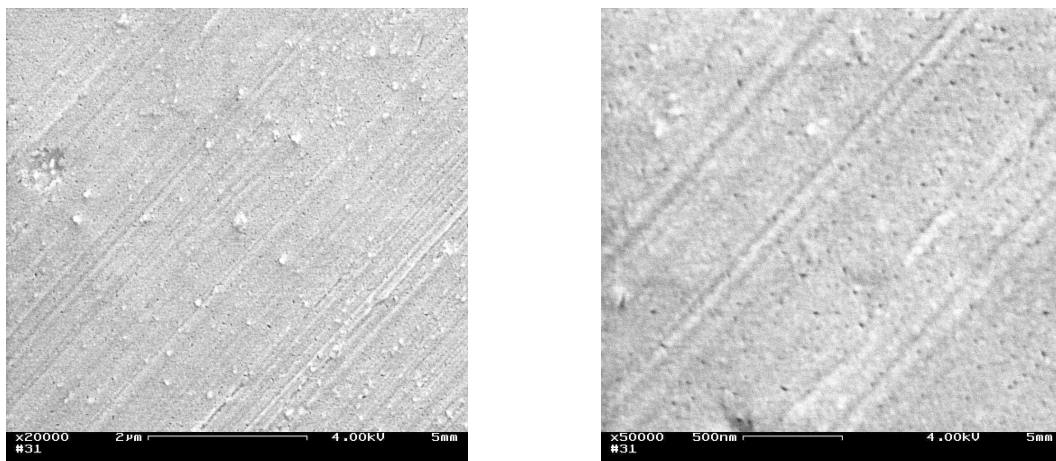


Abb. 4.6.4.8 Al-Folie sauer gebeizt, bei 20 000 facher (li) und 50 000 facher Vergrößerung

Bei der sauren Behandlung der Oberfläche ist nur ein geringer Materialabtrag zu beobachten. Die herstellungsbedingten Walzriefen der Al-Folie lassen sich in Abb. 4.6.4.8 noch deutlich erkennen.

Daraus läßt sich schließen, daß der Hauptangriff der Oberfläche durch das basische Beizen verursacht wird.



## REM - Adsorption

In einem weiteren Versuch wurden größere Teilchen auf eine unbehandelte Aluminiumfolie adsorbieren gelassen. Die Folie wurde für 10 und 30 s sowie für 3 und 60 min in der Dispersion MR 97 ausgelagert. Nachher wurde mit dest. Wasser kräftig abgespült. In Abb. 4.6.4.9 sind die entsprechenden REM Aufnahmen nach den verschiedenen Adsorptionszeiten dargestellt.

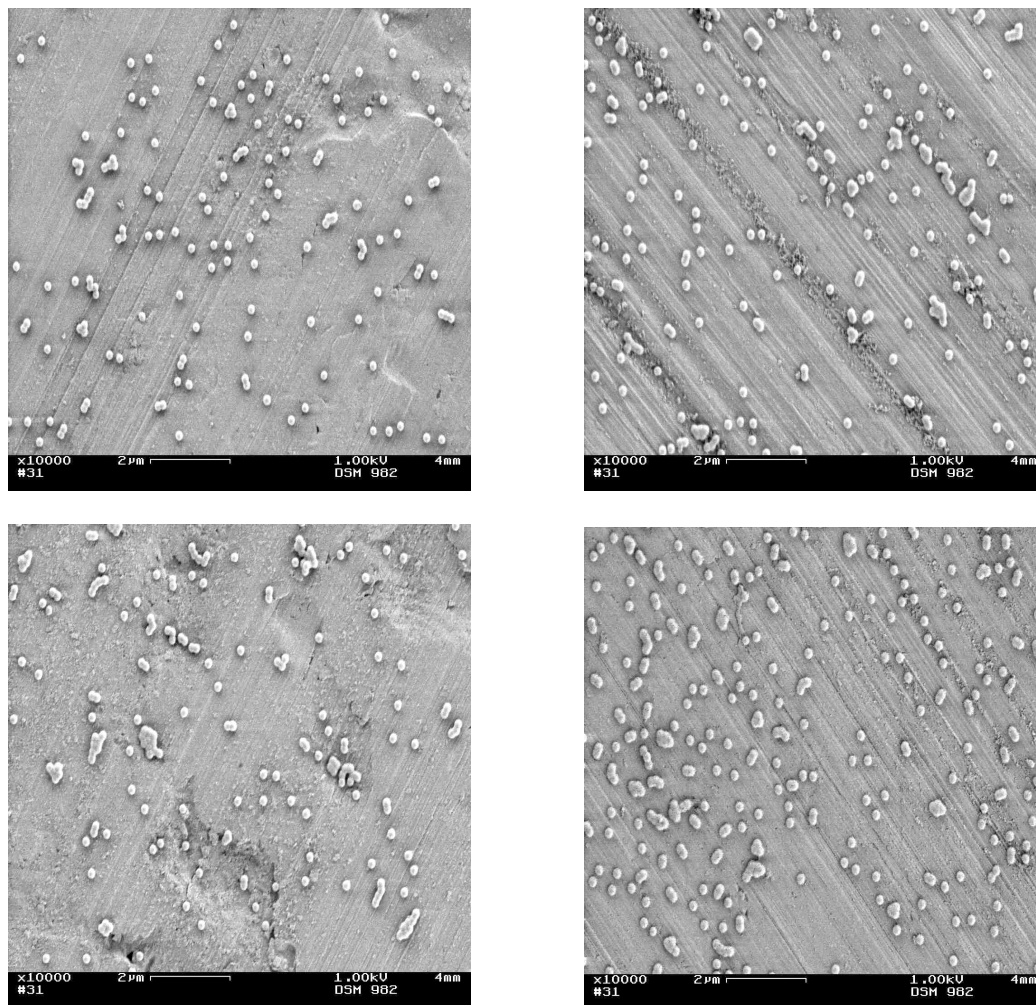


Abb. 4.6.4.9 MR 97 nach verschiedenen Adsorptionszeiten auf Al-Folie  
Oben li 10 s, oben re 30 s, unten li 3 min, unten re 60 min

In Abb. 4.6.4.9 ist die Oberfläche nach der Adsorption dargestellt. Es zeigt sich, daß die Teilchen auch auf eine Al-Folie ohne Vorbehandlung spontan adsorbieren. Ein geschlossener Film wird nicht gebildet.

Die Standardvorbehandlung der Testbleche schließt mit dem sauren Dekapierschritt ab. Dabei werden Einschlüsse auf der Oberfläche herausgelöst und die Oxidschicht abgebaut. Wie in den Betrachtungen der Oberflächen nach dem sauren und

## REM - Adsorption

alkalischen Beizen deutlich wurde, ist die nur alkalisch gebeizte Al-Oberfläche rauher und sollte mehr OH-Gruppen auf der Oberfläche aufweisen.

Welche Auswirkungen das auf das Adsorptionsverhalten hat wurde zunächst mit unfunktionalisierten Teilchen der Dispersion MR 106 untersucht.

In Abb. 4.6.4.10 ist die basisch gebeizte Al-Oberfläche nach 5 s Auslagerungszeit in der Dispersion MR 106 mit anschließendem kräftigen Abspülen dargestellt. Bereits nach dieser kurzen Adsorptionszeit wird ein dichter Film aus verfilmten Kugeln gebildet. Im Film sind noch Löcher zu erkennen.

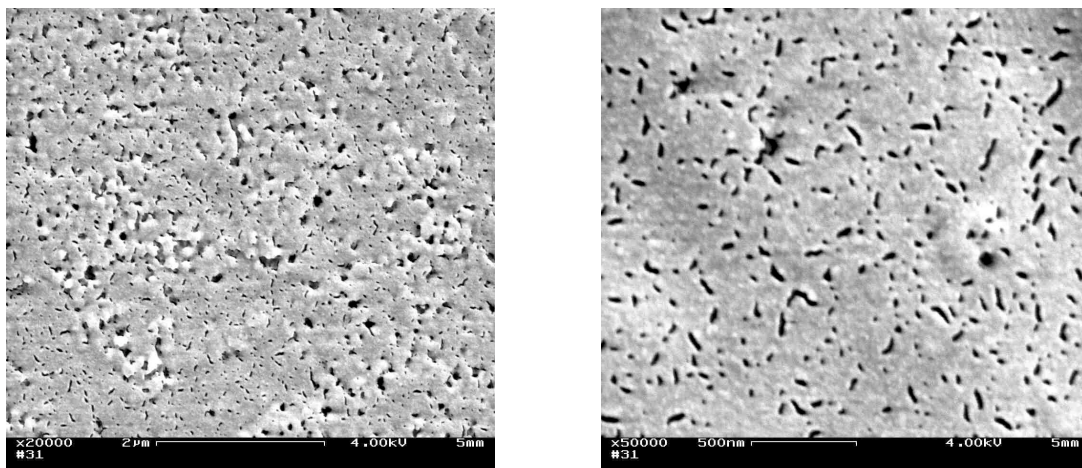


Abb. 4.6.4.10 basisch gebeizte Al-Folie nach 5 s Adsorption in Dispersion MR 106, REM-Aufnahme 20 000 (li) und 50 000 (re) fache Vergrößerung

Im Vergleich mit der alkalisch und sauer behandelten Al-Folie erscheint der Film insgesamt glatter. Einzelne Kugeln lassen sich nur noch schwer erkennen.

Nach 10 s Adsorptionszeit in Abb. 4.6.4.11 wird der Film etwas dichter. Er weist weniger Löcher auf. Die Abbildung legt nahe, daß es sich nicht nur um eine Lage Kugeln handelt.

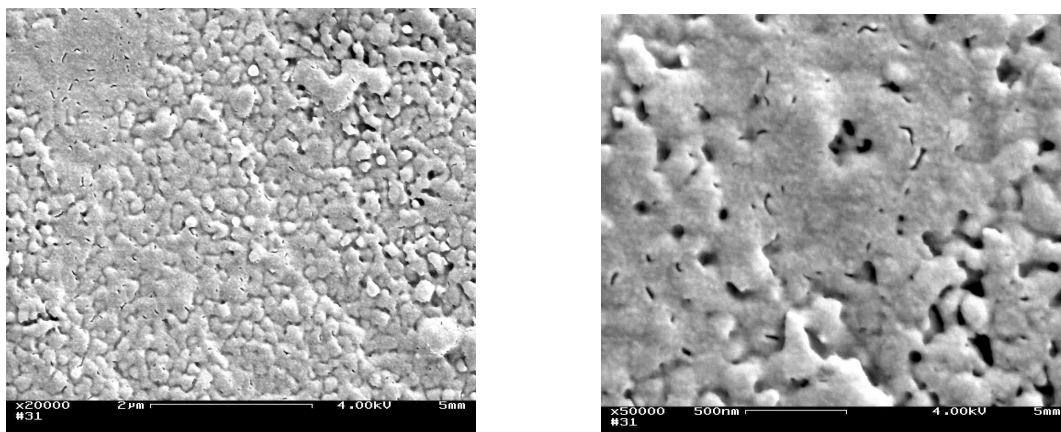


Abb. 4.6.4.11 basisch gebeizte Al-Folie nach 10 s Adsorption in Dispersion MR 106, REM-Aufnahme 20 000 (li) und 50 000 (re) fache Vergrößerung



Nach 30 s Auslagerungszeit lassen sich auf der Oberfläche wieder einzelne Kugeln erkennen. Abb. 4.6.4.12 legt nahe, daß die obere Kugelschicht auf den darunterliegenden Polymerfilm anhaftet.

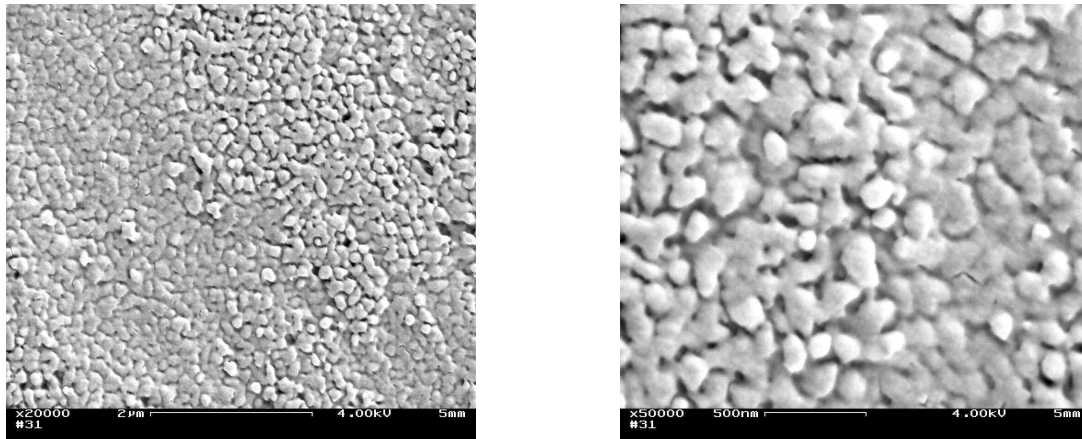


Abb. 4.6.4.12 basisch gebeizte Al-Folie nach 30 s Adsorption in Dispersion MR 106, REM-Aufnahme 20 000 (li) und 50 000 (re) fache Vergrößerung

Im nächsten Schritt wurden mit ITC-835 funktionalisierte Partikel der Dispersion MR 96 auf eine nur basisch gebeizte Oberfläche adsorbieren gelassen. Durch die alkalische Beize wurde erwartet, daß sich die vermehrte OH-Gruppenszahl auf die Anbindung der Teilchen bemerkbar macht. Insbesondere sollte dafür eine Säure-Base-Wechselwirkung verantwortlich sein. In Abb. 4.6.4.13 bis Abb. 4.6.4.15 sind die REM-Aufnahmen der Al-Folienoberfläche nach 5, 10 und 30 s Auslagerungszeit dargestellt.

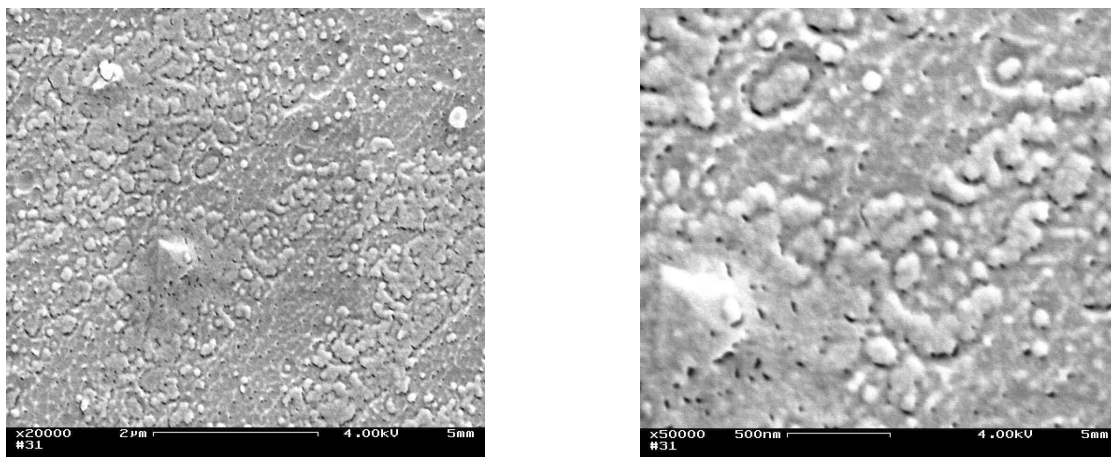


Abb. 4.6.4.13 basisch gebeizte Al-Folie nach 5 s Adsorption in Dispersion MR 96, REM-Aufnahme 20 000 (li) und 50 000 (re) fache Vergrößerung

## REM - Adsorption

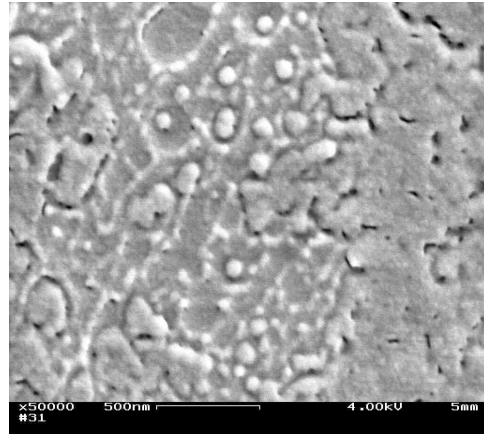


Abb. 4.6.4.14 basisch gebeizte Al-Folie nach 10 s Adsorption in Dispersion MR 96, REM-Aufnahme 20 000 (li) und 50 000 (re) fache Vergrößerung

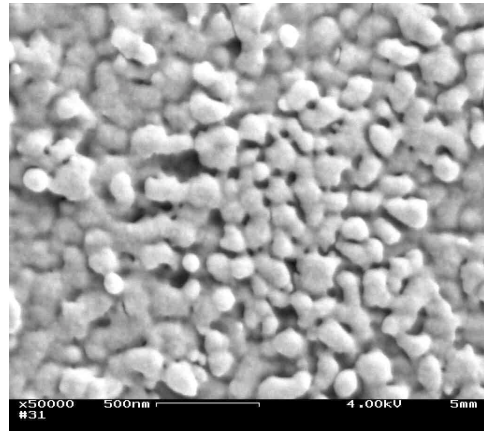
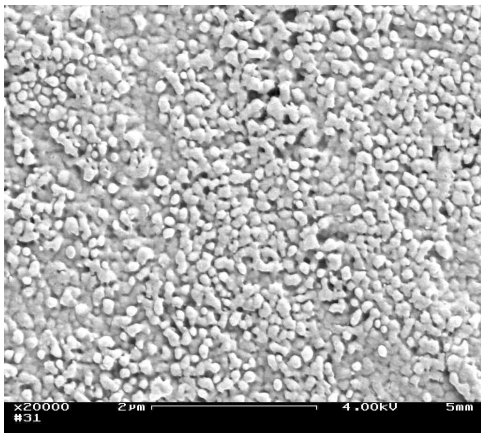


Abb. 4.6.4.15 basisch gebeizte Al-Folie nach 30 s Adsorption in Dispersion MR 96, REM-Aufnahme 20 000 (li) und 50 000 (re) fache Vergrößerung

Es zeigt sich, daß die funktionalisierten Partikel bis 20 s Adsorptionszeit nicht als geschlossener Film adsorbieren. Vielmehr werden Partikelcluster gebildet. Diese scheinen miteinander zu verwachsen, so daß nach 30 s ein dichter Partikelfilm auf der Oberfläche entsteht.

Für größere Teilchen der Dispersion MR 97 werden nach 30 s noch keine geschlossenen Filme beobachtet. Die Teilchen bilden in Abb. 4.6.4.16 zunächst nur Cluster bzw. lagern sich kettenförmig zusammen. Bei näherer Betrachtung der Teilchen in Abb. 4.6.4.16 fallen kleine „dendritartige Arme“ an den Teilchen auf.



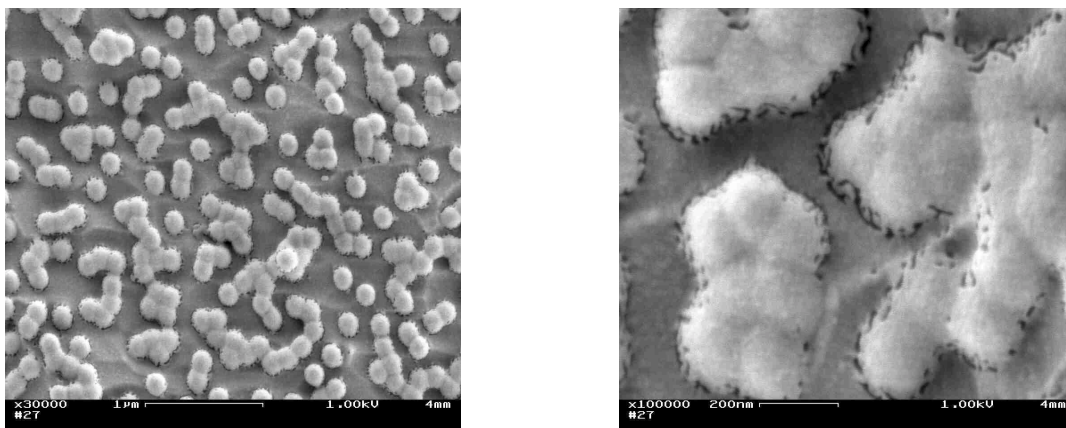


Abb. 4.6.4.16 REM Aufnahme von adsorbierten Dispersionsteilchen (MR 97, 30 s) auf einer Aluminiumfolie, 50000 (li) und 20000 fache (re) vergrößert

Die Standardvorbehandlung der Testbleche schließt mit dem sauren Dekapierschritt ab. Dabei werden Einschlüsse auf der Oberfläche herausgelöst und die Oxidschicht abgebaut. Wie in den Betrachtungen der Oberflächen nach dem sauren und alkalischen Beizen deutlich wurde, ist die nur alkalisch gebeizte Al-Oberfläche rauher und sollte zu dem mehr OH-Gruppen auf der Oberfläche aufweisen.

Welche Auswirkungen das auf das Adsorptionsverhalten hat wurde zunächst mit unfunktionalisierten Teilchen der Dispersion MR 106 untersucht.

In Abb. 4.6.4.10 ist die basisch gebeizte Al-Oberfläche nach 5 s Auslagerungszeit in der Dispersion MR 106 mit anschließendem kräftigen Abspülen dargestellt. Bereits nach dieser kurzen Adsorptionszeit wird ein dichter Film aus verfilmten Kugeln gebildet. Im Film sind noch Löcher zu erkennen. An diesen Stellen sind die Kugeln nicht verfilmt.

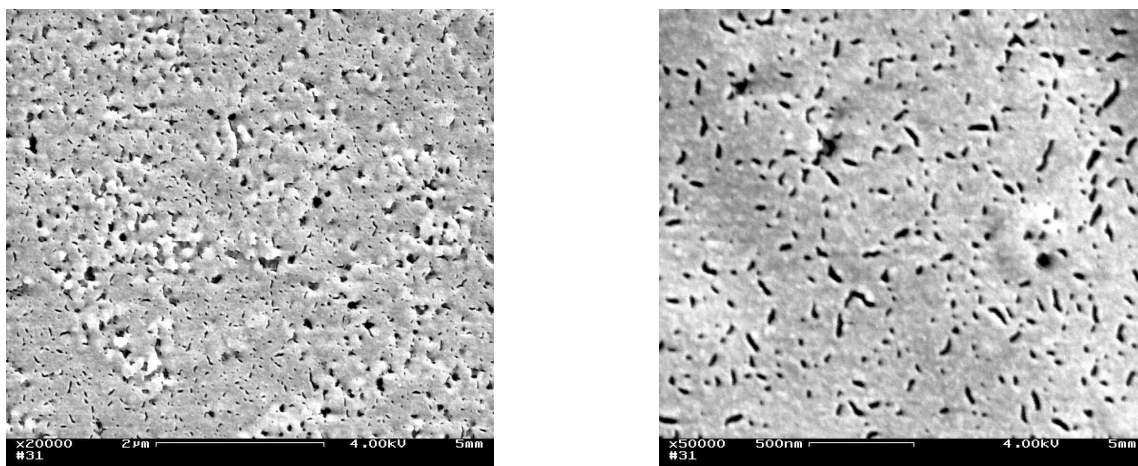


Abb. 4.6.4.17 basisch gebeizte Al-Folie nach 5 s Adsorption in Dispersion MR 106, REM-Aufnahme 20 000 (li) und 50 000 (re) fache Vergrößerung

## REM - Adsorption

Im Vergleich mit der alkalisch und sauer behandelten Al-Folie erscheint der Film insgesamt glatter. Einzelne Kugeln lassen sich nur noch schwer erkennen.

Nach 10 s Adsorptionszeit in Abb. 4.6.4.11 wird der Film etwas dichter. Er weist weniger Löcher auf. Die Abbildung legt nahe, daß es sich nicht nur um eine Lage Kugeln handelt.

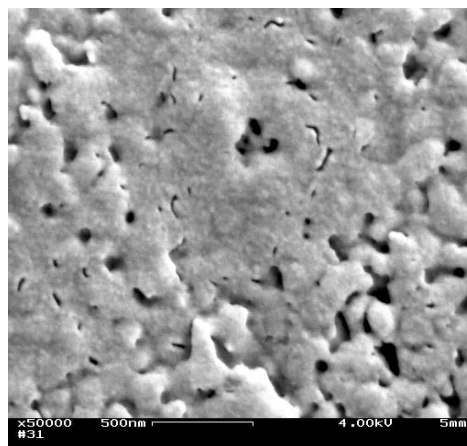
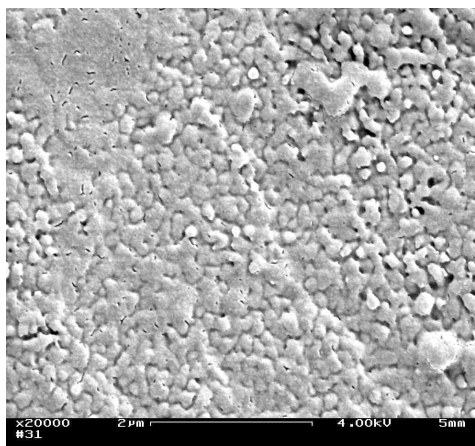


Abb. 4.6.4.18 basisch gebeizte Al-Folie nach 10 s Adsorption in Dispersion MR 106, REM-Aufnahme 20 000 (li) und 50 000 (re) fache Vergrößerung

Nach 30 s Auslagerungszeit lassen sich auf der Oberfläche wieder einzelne Kugeln erkennen. Abb. 4.6.4.12 weist außerdem darauf hin, daß die obere Kugelschicht auf den darunterliegenden Polymerfilm anhaftet.

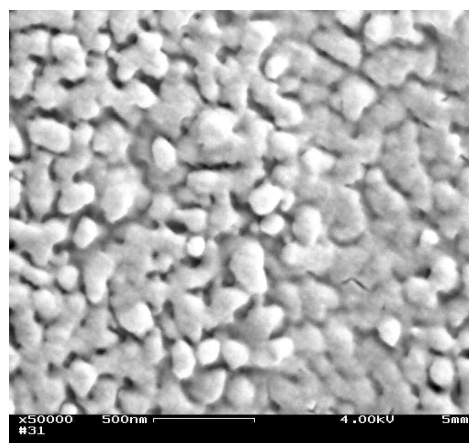
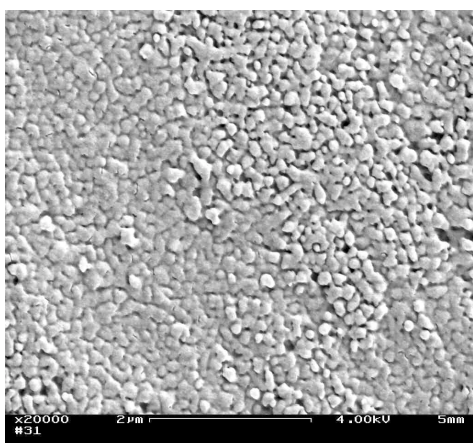


Abb. 4.6.4.19 basisch gebeizte Al-Folie nach 30 s Adsorption in Dispersion MR 106, REM-Aufnahme 20 000 (li) und 50 000 (re) fache Vergrößerung

Im nächsten Schritt wurden mit ITC-835 funktionalisierte Partikel der Dispersion MR 96 auf eine nur basisch gebeizte Oberfläche adsorbieren gelassen. Durch die alkalische Beize wurde erwartet, daß sich die vermehrte OH-Gruppenszahl auf die Anbindung der Teilchen bemerkbar macht. Insbesondere sollte dafür eine Säure-



## REM - Adsorption

Base-Wechselwirkung verantwortlich sein. In Abb. 4.6.4.13 bis Abb. 4.6.4.15 sind die REM-Aufnahmen der Al-Folienoberfläche nach 5, 10 und 30 s Auslagerungszeit dargestellt.

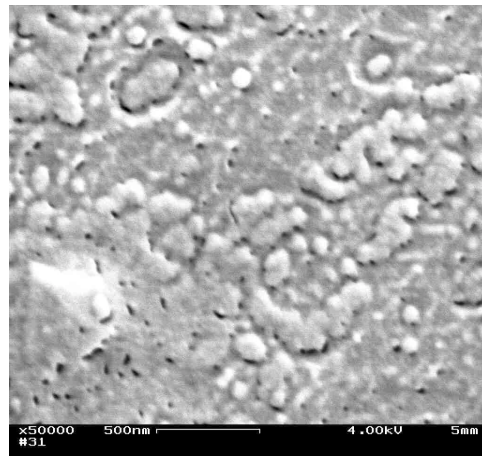
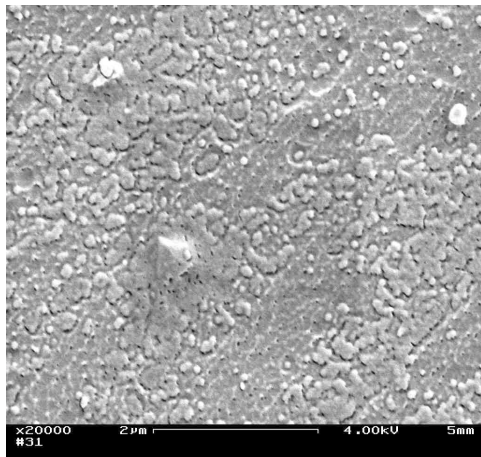


Abb. 4.6.4.20 basisch gebeizte Al-Folie nach 5 s Adsorption in Dispersion MR 96, REM-Aufnahme 20 000 (li) und 50 000 (re) fache Vergrößerung

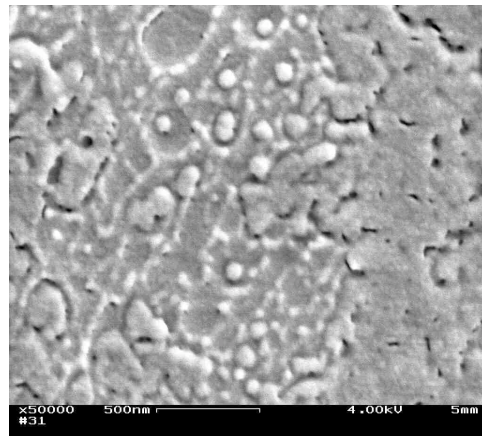


Abb. 4.6.4.21 basisch gebeizte Al-Folie nach 10 s Adsorption in Dispersion MR 96, REM-Aufnahme 20 000 (li) und 50 000 (re) fache Vergrößerung

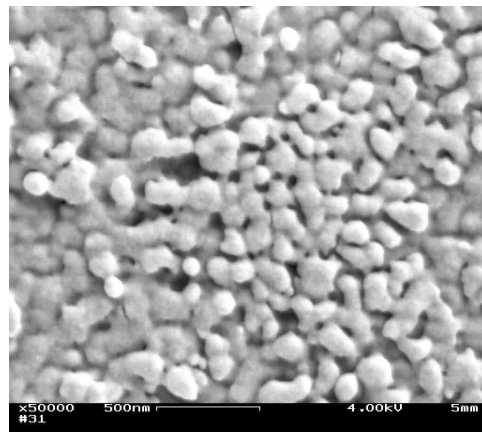
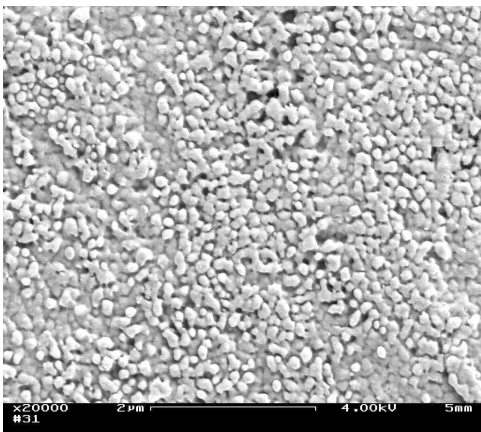


Abb. 4.6.4.22 basisch gebeizte Al-Folie nach 30 s Adsorption in Dispersion MR 96, REM-Aufnahme 20 000 (li) und 50 000 (re) fache Vergrößerung

## REM - Adsorption

Es zeigt sich, daß die funktionalisierten Partikel bis 20 s Adsorptionszeit nicht als geschlossener Film adsorbieren. Vielmehr werden Partikelcluster gebildet. Diese scheinen miteinander zu verwachsen, so daß nach 30 s ein dichter Partikelfilm auf der Oberfläche anzutreffen ist.

### 4.6.5 Oberflächen bei verschiedenen Adsorptionszeiten

Für den Adsorptionsversuch wurden nach der Standardvorschrift vorbehandelte Aluminiumfolien für 5, 10 und 30 s in der Dispersion MR 107 ( $d_{h,UV}=157$  nm) ausgelagert. Die Dispersionen bestehen aus mit DVB vernetzten BA/St-Teilchen. In Abb. 4.6.5.1 bis Abb. 4.6.5.3 sind die adsorbierten Teilchen auf der Al-Oberfläche nach den angegebenen Adsorptionszeiten bei jeweils 20 000 und 50 000 facher Vergrößerung dargestellt.

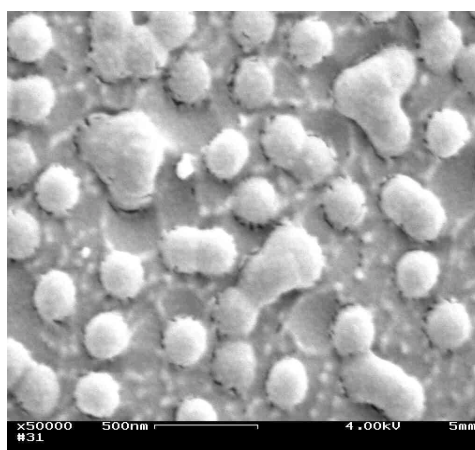
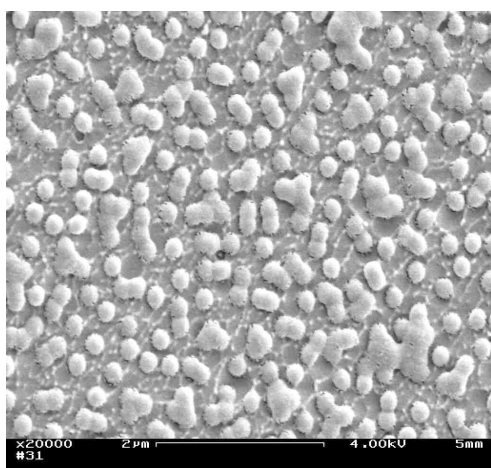


Abb. 4.6.5.1 Al-Folie nach 5s Adsorptionszeit in Dispersion MR 107, REM-Aufnahme 20 000 (li) und 50 000 (re) fache Vergrößerung

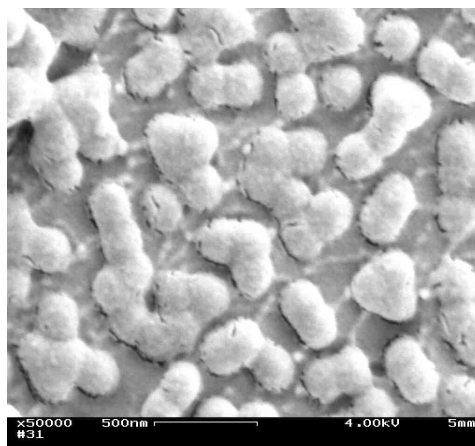
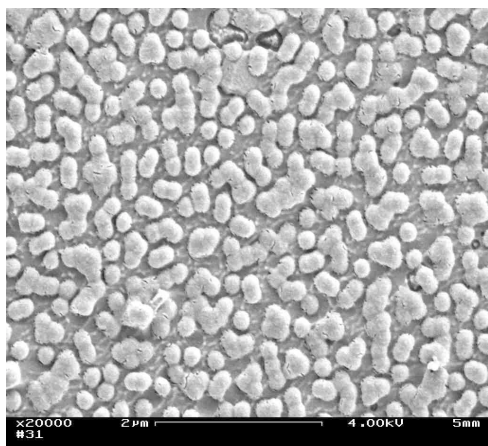


Abb. 4.6.5.2 Al-Folie nach 10s Adsorptionszeit in Dispersion MR 107, REM-Aufnahme 20 000 (li) und 50 000 (re) fache Vergrößerung



## REM - Adsorptionszeit

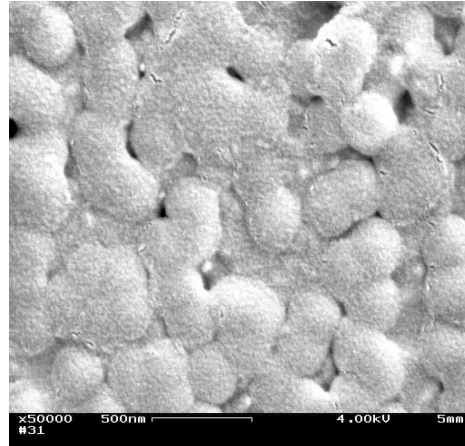
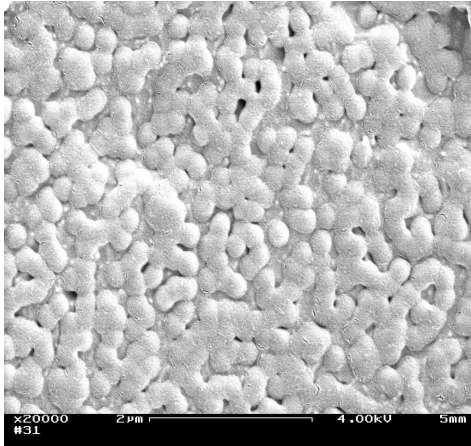


Abb. 4.6.5.3 Al-Folie nach 30s Adsorptionszeit in Dispersion MR 107, REM-Aufnahme 20 000 (li) und 50 000 (re) fache Vergrößerung

Das Experiment zeigt, daß schon nach 5 s Tauchzeit die Oberfläche mit Partikeln belegt wird. In dem betrachteten Zeitintervall von 30 s wird mit zunehmender Zeit eine dichtere Belegung der Oberfläche gefunden. Die Oberfläche zunehmend bedeckt. Zwischen den Mikropartikeln werden Freiräume in der Größenordnung der Kugeldimension gefunden. Es werden einzelne und zusammengelagerte Kugeln gefunden. Die Zusammenlagerung der Teilchen erfolgt nicht radialsymmetrisch um ein Teilchen im Zentrum, was wiederum zur Ausbildung von hexagonalen Strukturen führen müßte. Vielmehr werden Paare und lineare Anordnungen gebildet.

Um den schon in anderen Untersuchungen festgestellten Einfluß der Teilchengröße auf das Adsorptionsverhalten zu untersuchen, wurden kleinere Partikel adsorbieren gelassen.

Die für den Adsorptionsversuch verwendete Dispersion MR 106 weist eine mittlere Partikelgröße von 68 nm (F-FFF) auf. Die Teilchen bestehen aus mit DVB vernetztem BA und Styrol.

Die REM-Aufnahmen nach 5, 10 und 30 s Adsorptionszeit sind in Abb. 4.6.5.4 bis Abb. 4.6.5.6 wiedergegeben.

## REM - Adsorptionszeit

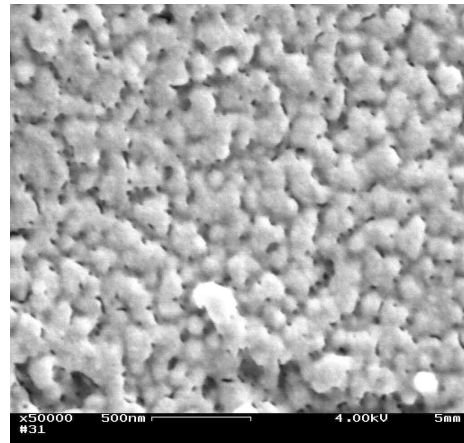
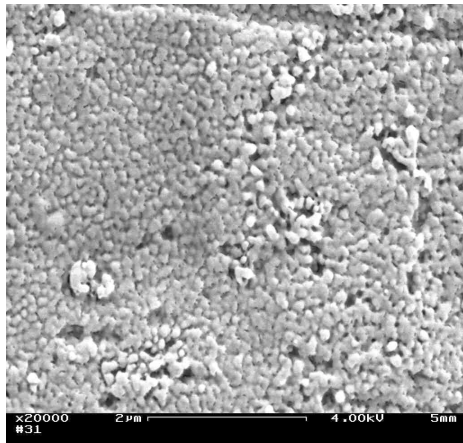


Abb. 4.6.5.4 Al-Folie nach 5s Adsorptionszeit in Dispersion MR 106, REM-Aufnahme 20 000 (li) und 50 000 (re) fache Vergrößerung

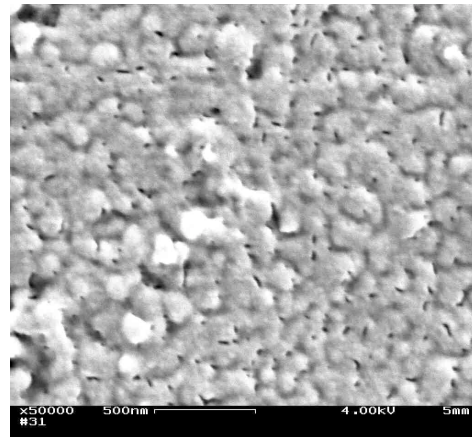
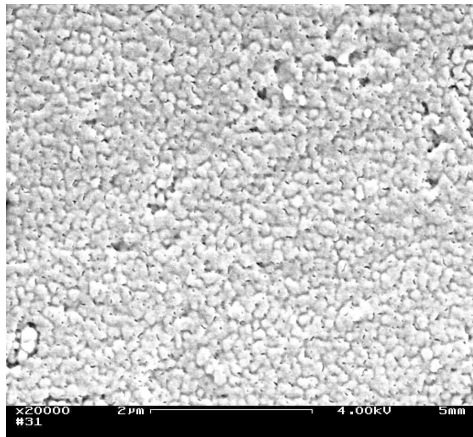


Abb. 4.6.5.5 Al-Folie nach 10s Adsorptionszeit in Dispersion MR 106, REM-Aufnahme 20 000 (li) und 50 000 (re) fache Vergrößerung

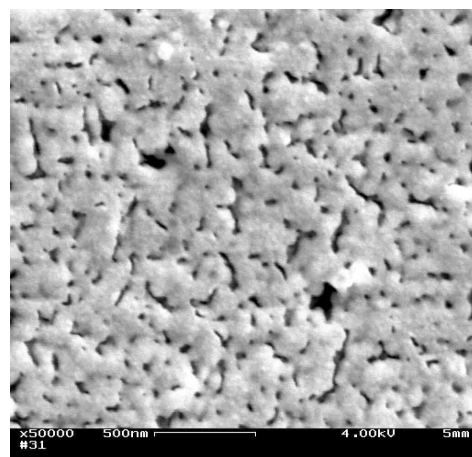
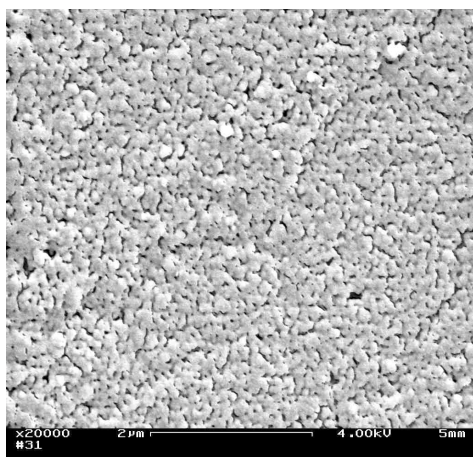


Abb. 4.6.5.6 Al-Folie nach 30s Adsorptionszeit in Dispersion MR 106, REM-Aufnahme 20 000 (li) und 50 000 (re) fache Vergrößerung



## REM - Adsorptionszeit

Der Adsorptionsversuch zeigte, daß schon nach 5 s eine sehr dichte Belegung der Oberfläche erreicht wird (Abb. 4.6.5.4). Nach längerer Auslagerung wird der Kugelfilm noch etwas dichter. Nach 30 s Auslagerungszeit wird entsprechend Abb. 4.6.5.6 ein Kugelfilm gebildet. Bei 50 000 facher Vergrößerung in Abb. 4.6.5.6 lassen sich kleine Löcher im Film erkennen. An diesen Stellen sind die Partikel nicht miteinander verfilmt.

Aus den bisherigen Untersuchungen geht hervor, daß kleine unfunktionalisierte Partikel sehr gut auf der Al-Oberfläche adsorbieren.

Für den Adsorptionsversuch mit ITC-835 funktionalisierten Partikeln wurde die Dispersion MR 96 ausgewählt. Die zeitabhängigen REM-Aufnahmen sind in Abb. 4.6.5.7 bis Abb. 4.6.5.9 wiedergegeben.

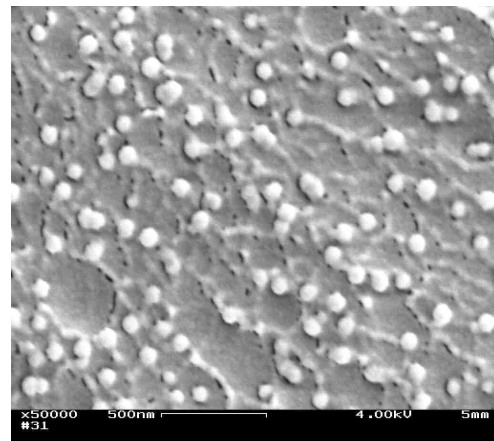
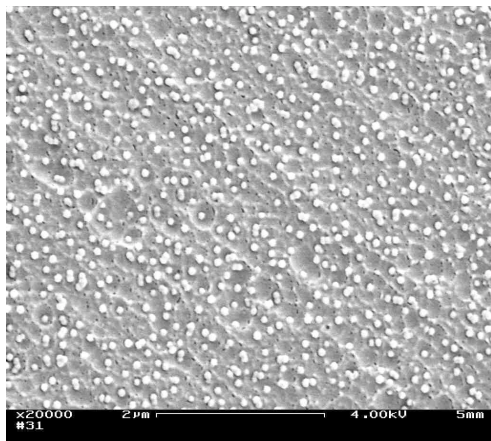


Abb. 4.6.5.7 Al-Folie nach 5 s Adsorptionszeit in Dispersion MR 96, REM-Aufnahme 20 000 (li) und 50 000 (re) fache Vergrößerung

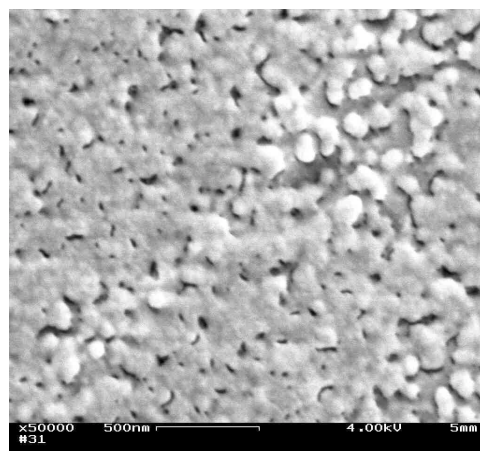
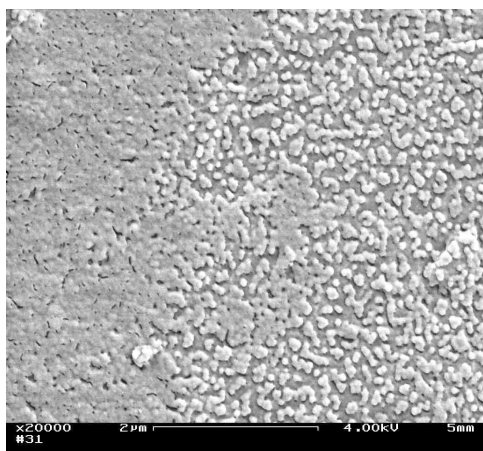


Abb. 4.6.5.8 Al-Folie nach 10 s Adsorptionszeit in Dispersion MR 96, REM-Aufnahme 20 000 (li) und 50 000 (re) fache Vergrößerung

## REM - Adsorptionszeit

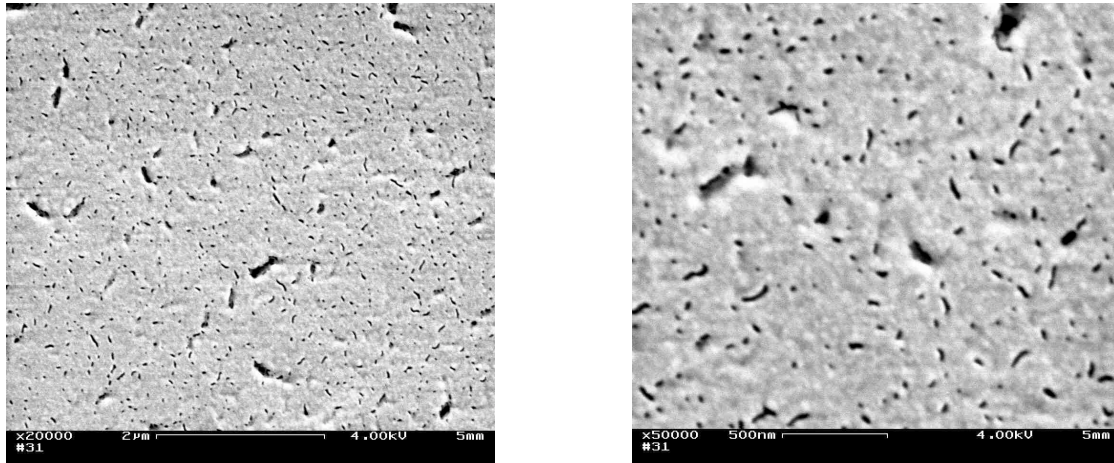


Abb. 4.6.5.9 Al-Folie nach 30 s Adsorptionszeit in Dispersion MR 96, REM-Aufnahme 20 000 (li) und 50 000 (re) fache Vergrößerung

Dabei handelt es sich um Partikel mit 68 nm (F-FFF) mittlerem Teilchendurchmesser. Diese wurden mit 33 wt% ITC-835 im zweiten Syntheseschritt nach Reaktionsschema II hergestellt.

Durch die Funktionalisierung mit dem Phosphorsäureester sollte eine bessere Anbindung an die Oberfläche erreicht werden.

Wie Abb. 4.6.5.7 zeigt, wird nach 5 s Adsorptionszeit noch keine dichte Belegung der Oberfläche erreicht. Dagegen ist bei der Probe nach 10 s Adsorptionszeit in Abb. 4.6.5.8 bereits teilweise die Ausbildung eines dichten geschlossenen Films zu beobachten. Es werden Bereiche mit Zwischenräumen gefunden. In diesen Gebieten fällt auf, daß die Kugeln fast nicht einzeln sondern in kleinen raupenförmigen Kugelformationen auftreten. Offensichtlich beginnt mit diesen Bereichen die Filmbildung.

Nach 30 s Adsorptionszeit wird auf der gesamten Probe ein Film aus Mikrokugeln gefunden. Der Film ist durchsetzt mit kleinen Löchern. Diese erscheinen im REM-Bild schwarz. Im Vergleich mit den unfunktionalisierten Partikeln ist der Film etwas glatter. Das weist auf eine bessere Verfilmung der Partikel untereinander hin.

### 4.6.6 Quarzmikrowaagenmessungen

Die Auswertung der Quarzmikrowaagenmessungen erfolgte mit der von Sauerbrey vorgeschlagenen Gleichung wie in Kapitel 3.5.9 beschrieben.

Die Messungen erwiesen sich relativ schwierig. Das Hauptproblem besteht darin, daß vor der eigentlichen Adsorptionsmessung der Schwingquarz in der wäßrigen Phase stabil schwingt. Danach mußte durch vorsichtiges Zufügen einiger Tropfen der Dispersion für eine möglichst schnelle Verteilung gesorgt werden. Durch vorsichtiges durchpumpen der Lösung mit einer Pipette wurde für eine gute Durchmischung gesorgt.

Die Frequenzänderung des Quarzes ist auf die Adsorption von Polymerteilchen innerhalb des O-Ringes zurückzuführen. Die Masseänderung wird deshalb auf die Fläche innerhalb des O-Ringes bezogen ( $A=1,53 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ).

Die gemessenen Massenzunahmen über der Auslagerungszeit in den Dispersionen MR 97, MR 96 und MR 106 sind in Abb. 4.6.6.1 dargestellt

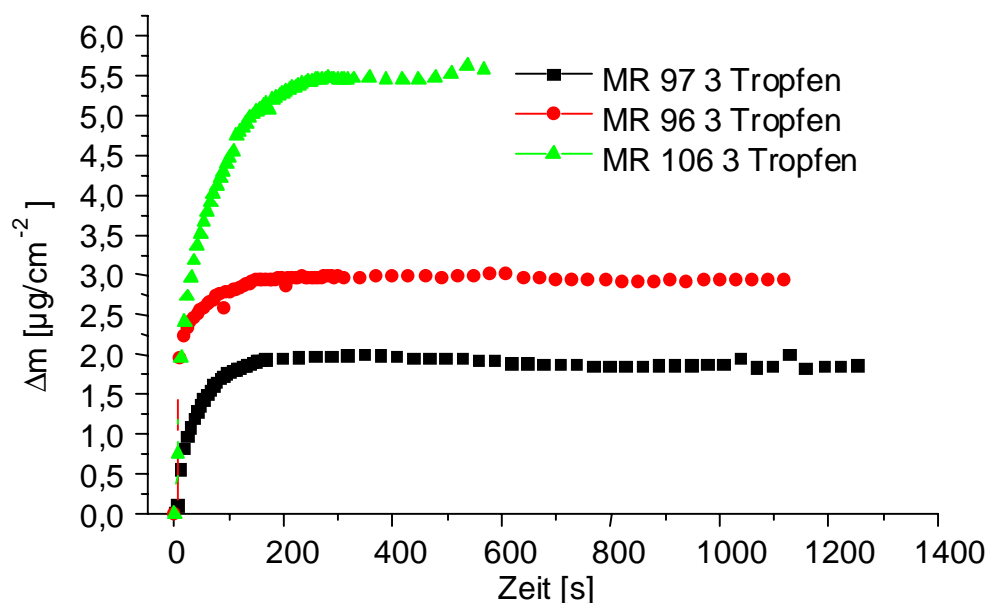


Abb. 4.6.6.1 Massenzunahme am Schwingquarz über der Zeit bei Auslagerung in verschiedenen Dispersionen

Das experimentelle Ergebnis deckt sich sehr gut mit den in REM-Aufnahmen beobachteten Adsorptionsverhalten. Demnach adsorbieren die kleinen unfunktionalisierten Teilchen der Dispersion MR 106 (60 nm) am besten. Für diese Probe wird der größte Massenzuwachs festgestellt.

## Quarzmikrowaagenmessungen

Der Vergleich der mit ITC-835 funktionalisierten Proben MR 97 (157 nm) und MR 96 (68 nm) zeigt deutlich, daß die kleineren Teilchen besser adsorbieren.

Die bessere Adsorption der kleinen unfunktionalisierten Teilchen kann damit erklärt werden, daß die bereits adsorbierten Teilchen eine geringere Oberflächenladung besitzen und somit die nächsten zur Abscheidung kommenden Teilchen nur wenig elektrostatisch abstoßen. Die funktionalisierten Teilchen besitzen höhere Oberflächenladungen und somit wird durch die erste adsorbierte Teilchenschicht die Annäherung weiterer Partikel wegen der elektrostatischen Abstoßung erschwert.

Interessant ist außerdem, daß nach etwa 200 s keine weitere Massenzunahme beobachtet wird.

Die Erhöhung der Konzentration durch Zugabe von weiterer Dispersion ließ keine weitere Massenzunahme erkennen. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß zumindest für das untersuchte System die Schichtdicke der adsorbierten Teilchen nicht durch Erhöhung der Konzentration an Dispersionsteilchen vergrößert werden kann.

### 4.6.7 F-FFF Adsorption

Mit Hilfe der F-FFF wurden Untersuchungen zur Adsorption von Teilchen an Al-Pulvern angestellt.

Aus REM-Aufnahmen nach unterschiedlichen Adsorptionszeiten wurde deutlich, daß sowohl mit Phosphorsäureester funktionalisierte und unfunktionalisierte Teilchen auf die Al-Oberflächen adsorbieren. Außerdem ist ein Unterschied in dem Bedeckungsgrad nach der Adsorption von kleinen und großen Teilchen zu beobachten. Zunächst wurden Mischungen un- und funktionalisierter Teilchen unterschiedlicher Größe hergestellt. Zu diesen wurde Al-Pulver gegeben und zur besseren Verteilung des Pulvers gerührt. Stündlich wurde eine Probe von ca. 5 ml filtriert. Das Filtrat wurde in der F-FFF-Apparatur vermessen. Zur Auswertung wurde das Signal des UV-Detektors genutzt.

Bei der Mischung der unfunktionalisierten Dispersionen MR 106 ( $d_{h(PCS)} = 65 \text{ nm}$ ) und MR 107 ( $d_{h(PCS)} = 157 \text{ nm}$ ) wird nach 3 h eine deutliche Abnahme der Flächen unter den Detektorsignalen beobachtet. In Abb. 4.6.7.1 das auf Intensität und Konzentration normierte Detektorsignal über der Elutionszeit dargestellt.



## F-FFF - Adsorption

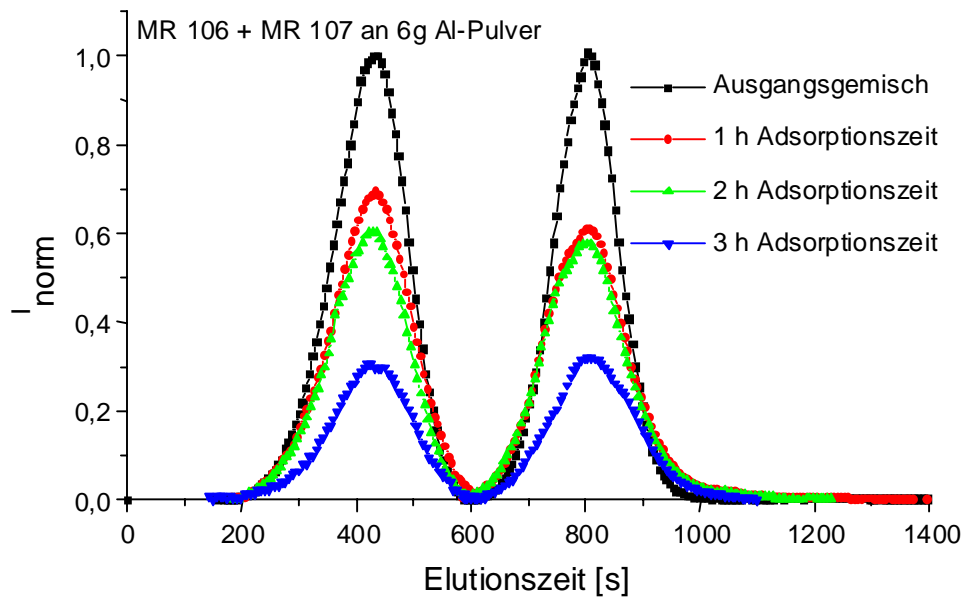


Abb. 4.6.7.1 Adsorptionsversuch an Al-Pulver, MR 106 (65 nm) und MR 107 (157 nm) gemessen mittels F-FFF, Detektorsignal über den Elutionszeiten nach verschiedenen Adsorptionszeiten

Die mit ITC-835 modifizierten Teilchen liefern die in Abb. 4.6.7.2 dargestellten Detektorsignale.

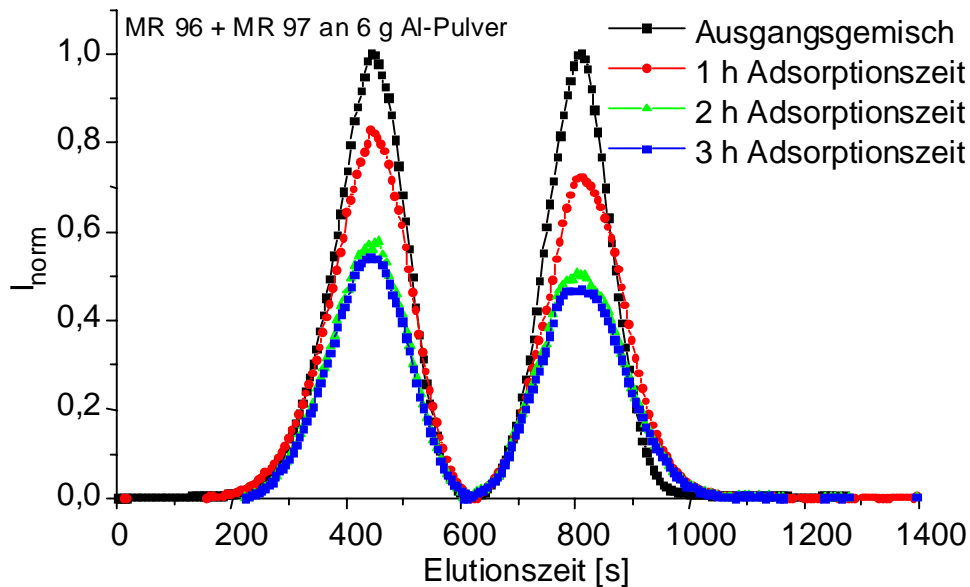


Abb. 4.6.7.2 Adsorptionsversuch an Al-Pulver, MR 96 (68 nm) und MR 97 (157 nm) gemessen mittels F-FFF, Detektorsignal über den Elutionszeiten nach verschiedenen Adsorptionszeiten

Es zeigt sich, daß auch in diesem Fall kleine und große Teilchen an dem Al-Pulver adsorbieren. Im Vergleich mit den unfunktionalisierten Dispersionen werden jedoch

## F-FFF - Adsorption

nach 3 h nicht so starke Abnahmen der Signalintensitäten gefunden. Diese Aussage deckt sich mit den in den zeitabhängigen REM-Aufnahmen gefundenen Bedeckungsgraden.

Um die Adsorption aus Mischungen von un- und funktionalisierten Teilchen mit unterschiedlichen Teilchengrößen an Al-Pulver zu untersuchen, wurden entsprechende Mischungen hergestellt. Die Mischung der Dispersion MR 96 (68 nm, funktionalisiert mit Phosphorsäureester) und MR 107 (157 nm, unfunktionalisiert) zeigt eine stärkere Abnahme des Detektorsignals über der Zeit für die großen, unfunktionalisierten Teilchen. Die zugehörigen Meßkurven sind in Abb. 4.6.7.3 wiedergegeben.

Dem steht die Mischung der Dispersionen MR 106 (65 nm, unfunktionalisiert) und MR 97 (157 nm, funktionalisiert mit Phosphorsäureester) in Abb. 4.6.7.4 gegenüber.

Bei dieser Mischung zeigen die kleinen unfunktionalisierten Teilchen die stärkere Abnahme der Signalintensität nach längerer Adsorptionszeit.

Aus den Untersuchungen kann geschlußfolgert werden, daß die unfunktionalisierten gegenüber den funktionalisierten Teilchen besser adsorbieren.

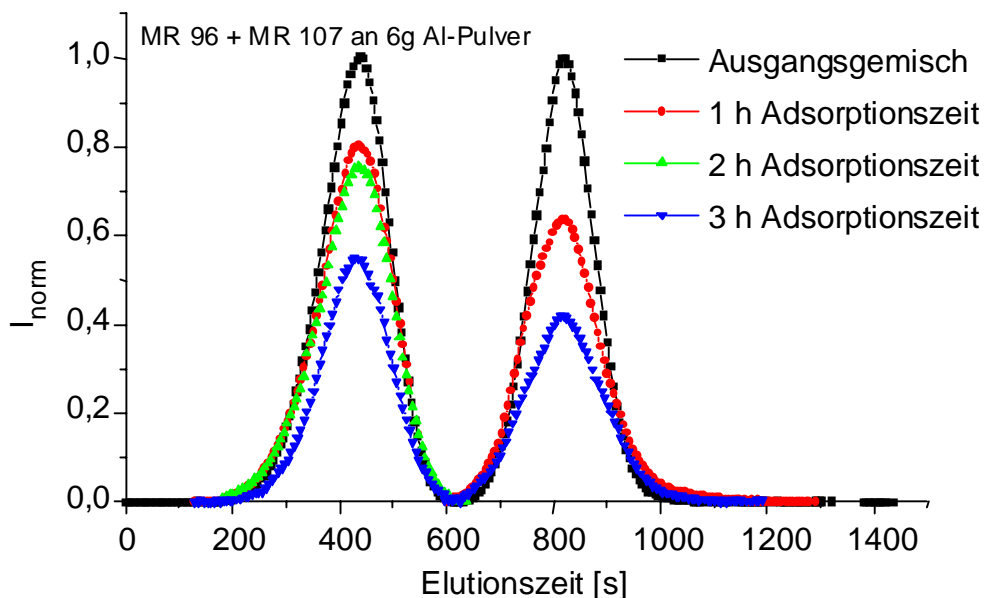


Abb. 4.6.7.3 Adsorptionsversuch an Al-Pulver, MR 96 (68 nm) und MR 107 (157 nm) gemessen mittels F-FFF, Detektorsignal über den Elutionszeiten nach verschiedenen Adsorptionszeiten

## F-FFF - Adsorption

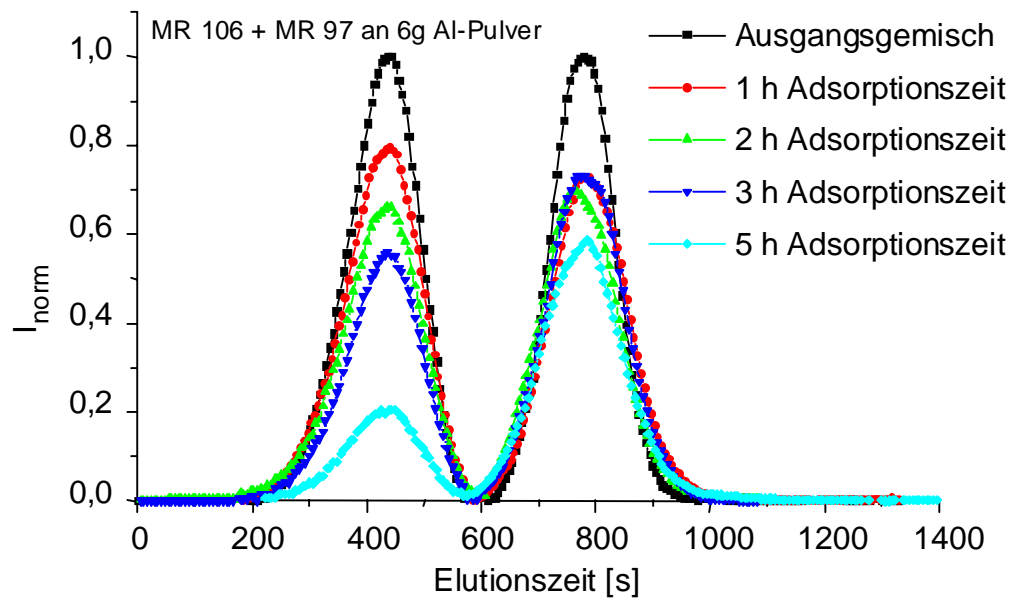


Abb. 4.6.7.4 Adsorptionsversuch an Al-Pulver, MR 106 (65 nm) und MR 97 (157 nm) gemessen mittels F-FFF, Detektorsignal über den Elutionszeiten nach verschiedenen Adsorptionszeiten

## 4.7 Untersuchungen zur Filmbildung

### 4.7.1 Bewertung der Filmbildung

Durch Aufstreichen von Dispersionen auf Glasplatten wurden Filme erhalten und hinsichtlich der Transparenz bewertet. Die Bewertungen sind in Tabelle 4.7.1.1 dargestellt.

Dispersion	Monomer	Transparenz	Risse
MR 01	ITC-835	+	am Rand
MR 02	ITC-835	+	am Rand
MR 04	HEMA	+	feine Haarrisse
MR 05	M2MNP	+/-	viele kleine Risse
MR 06	PEMA 10	+/-	feine Risse
MR 07	PEMA 5	+/-	feine Risse
MR 12	VPA	-	Runzeln
MR 22	St/BA 1. Schritt	-	viele Risse
MR 23	VPA	-	Runzeln
MR 25	ITC-835	+	wenig Risse
MR 26	ITC-835	+	etwas mehr Risse als bei MR 25
MR 107	St/BA	+	Viele Risse
MR 106	St/BA	+	Viele Risse
MR 105	BA	+	Feine Risse
MR 103	St/BA	+	viele Risse
MR 101	ITC-835	-	am Rand

Tabelle 4.7.1.1 Bewertungen der Filme nach Transparenz, + transparent, +/- teilweise trüb, - nicht transparent

Die unfunktionalisierten St/BA-Dispersionen lieferten im nassen Zustand für kleinere Teilchen (ca. 60 nm) transparente Filme mit bläulicher Opaleszenz. Mit zunehmender Teilchengröße erscheint der Film milchig weiß. Gleiches Verhalten zeigen auch die getrockneten Filme. Diese waren sehr spröde und zeigten schlechte Haftung auf den Glasplatten.

Durch die Funktionalisierung der Dispersionen mit ITC-835 konnten transparente, weiche Filme erhalten werden. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 4.7.1.1 die trockenen Filme der Dispersionen MR 112 (MMA/St), MR 103 (BA/St), MR 96 (BA/St mit ITC-835) und MR 97 (BA/St mit ITC-835) gegenübergestellt.

Es wird deutlich, daß durch den Einbau des funktionellen Monomers ITC-835 bei gleicher Grundzusammensetzung prinzipiell verschiedene Filme erhalten werden. Es zeigte sich außerdem, daß durch die ITC-835 Funktionalisierung eine verbesserte Haftung zur Glasplatte erreicht wird.

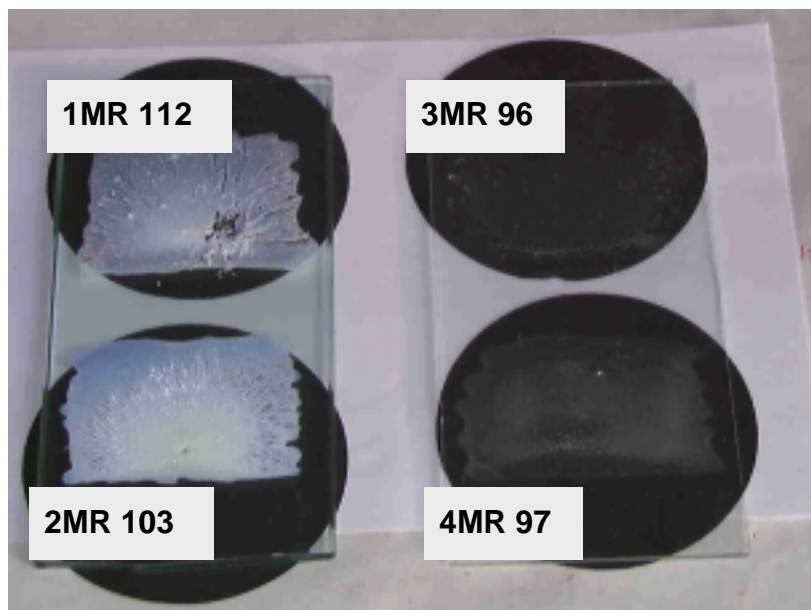


Abb. 4.7.1.1 getrocknete Filme der Dispersionen MR 112, MR 103, MR 96 und MR 97 im Vergleich

Gute Verfilmung wurde auch bei den Dispersionen mit HEMA, PEMA 5 und PEMA 10 beobachtet. Die Dispersionen bildeten leicht trübe Filme.

Die erhaltenen Filme waren sehr weich, so daß keine Bestimmung der Pendelhärte möglich war.

### 4.7.2 Filmstruktur der Polymerdispersionen

Die Filmbildung<sup>316</sup> (Trocknung) kann durch Verdampfen des Lösemittels (z.B. bei Nitrolacken), durch Verdampfen von Wasser aus Dispersionen polymerer Stoffe (Dispersionsfarben) oder durch Abkühlung geschmolzener Stoffe (z.B. bei Pulverlacken) auf physikalische Weise erfolgen.

Neben der physikalischen Filmbildung gibt es einen zweiten Prozeß der als chemische Trocknung bezeichnet wird. Dabei bilden sich vernetzte Polymere, die durch Lösemittel nicht mehr gelöst werden. Es wird dabei zwischen oxidativ trocknenden (z.B. mit trocknenden Ölen modifizierte Alkydharze), kalthärtenden (z.B. Zweikomponenten-Reaktionslacke auf Basis Epoxidharz oder Polyurethan) und ofentrocknenden (z.B. Einbrennlacke) Lacken unterschieden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit wäßrigen Polymerdispersionen, deshalb soll der Filmbildungsprozeß dieser Systeme kurz vorgestellt werden.

## Filmbildung

Von Senf wurde ein Modell zur Filmbildung von Dispersionsteilchen in drei Phasen entwickelt.

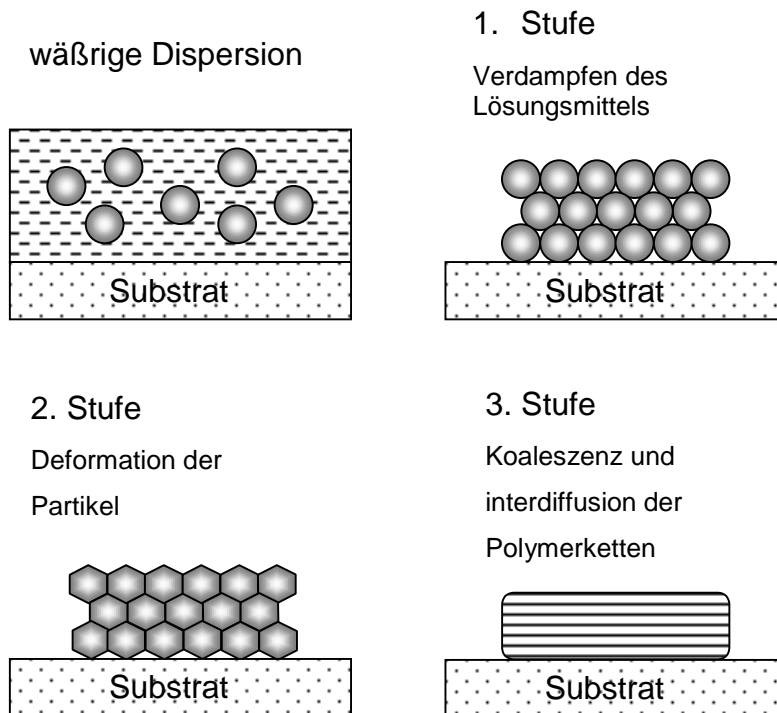


Abb. 4.7.2.1 Modell zur Filmbildung wässriger Dispersionen<sup>317</sup>

Für den Fall, daß die Partikel nicht koaleszieren, müßten sich diese nach der Trocknung in einer hexagonalen Struktur auf der Oberfläche abscheiden. Dies ist der Fall, wenn die Trocknung der Dispersionsteilchen über der Glas temperatur erfolgt. Von Ballauf et al.<sup>318</sup> wurden dazu entsprechende SAXS Messungen an PMMA und Styrenpartikeln angestellt. Eine andere Möglichkeit wäre die Ausbildung von kubischen Strukturen, wie sie von Donald et al.<sup>319</sup> für PMMA-Butadien-PMMA Latices beschrieben wurde.

Bei Raumtemperatur getrocknete Tropfen der Dispersion MR 25 und MR 97 bildeten bei Betrachtung mit dem Auge glatte Filme. Diese wurden mit Au/Pd besputtert und im REM abgebildet. In Abb. 4.7.2.2 ist die Filmoberfläche der Dispersion MR 97 bei 50000 facher Vergrößerung dargestellt. Es lassen sich deutlich die an Bienenwaben erinnernden hexagonalen Strukturen erkennen.

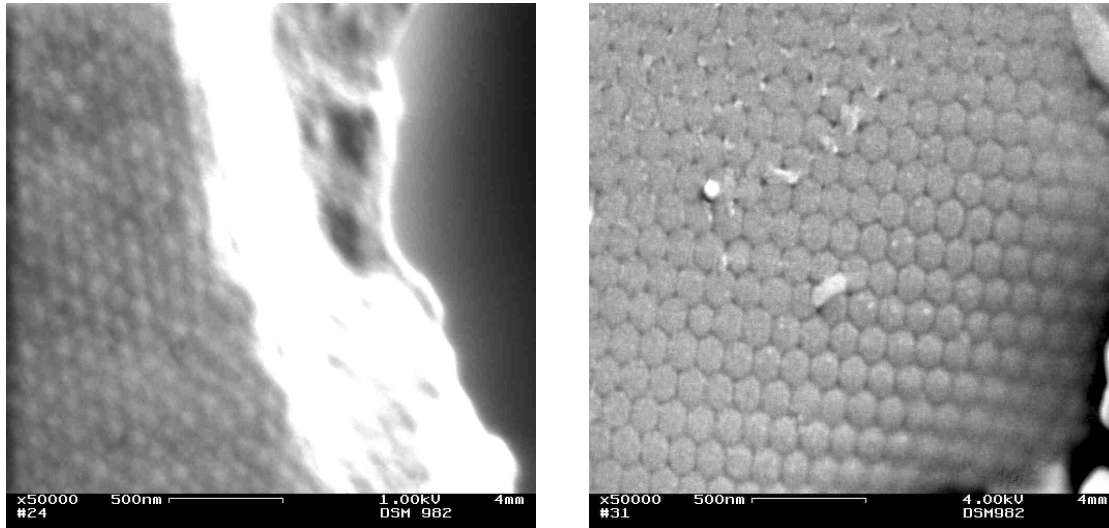


Abb. 4.7.2.2 Filmoberfläche nach Trocknung der Dispersion MR 97

Analog wurde mit der Dispersion MR 26 verfahren. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme in Abb. 4.7.2.3 zeigt nur eine teilweise hexagonale Anordnung der Dispersionsteilchen. Der gebildete Kugelfilm erscheint nicht so glatt wie bei der Dispersion MR 97.

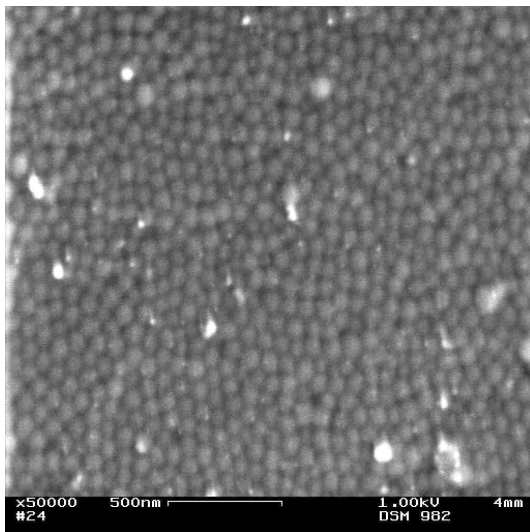


Abb. 4.7.2.3 Filmoberfläche nach Trocknung der Dispersion MR 26

Hexagonale Strukturen lassen sich auch in diesem Fall zuordnen. Diese sind jedoch von Fehlstellen durchsetzt.

Entsprechend der Modellvorstellung verdampft das Lösungsmittel während des Filmbildungsprozesses. Dadurch sollte sich die Viskosität der Dispersion erhöhen, so daß die Polymerteilchen immer unbeweglicher werden. Offensichtlich ist die Beweglichkeit aber noch so groß, daß sich die Teilchen packen können. Außerdem

## Filmbildung

ergibt sich durch die erreichten dichten Packungen ein Hinweis darauf, daß in der Dispersion kein oder nur sehr wenig wasserlösliches Polymer vorliegt.

Um die Beweglichkeit der Teilchen einzuschränken wurde ein Verdickungsmittel auf Collagen-Basis zu der Dispersion MR 25 gegeben und der Film im REM abgebildet.

Aus dem Bild geht hervor, daß durch den Zusatz des Polymers der Filmbildungsprozeß dahin beeinflußt, daß keine gepackten, hexagonalen Strukturen gebildet werden.

Die bisher betrachteten Filme bestanden aus Teilchen der gleichen Dispersion. In einem Versuch wurden die Dispersionen MR 97 (ITC-835 funktionalisiert, 157 nm) und MR 106 (unfunktionalisiert, 50 nm) 1:1 gemischt und ein Tropfen auf einem AlMg1-Träger bei Raumtemperatur getrocknet.

Bei sehr geringer Vergrößerung erscheint die Filmoberfläche entsprechend Abb. 4.7.2.4. Außerdem werden am Rand des gebildeten Film verschiedene Cluster unterschiedlicher Größe gefunden.

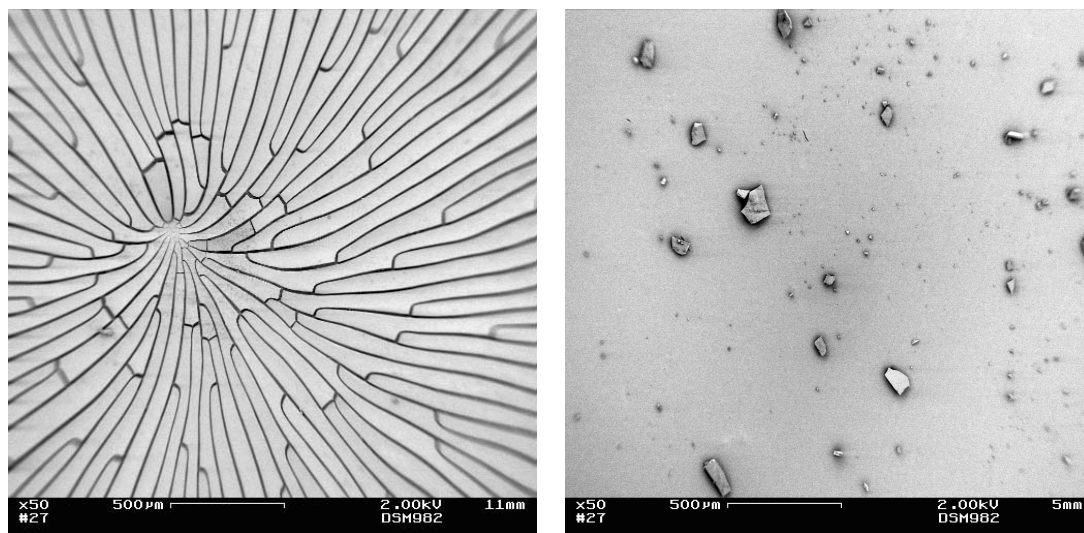


Abb. 4.7.2.4 Filmoberfläche nach Trocknung der 1:1 Mischung von Dispersion MR 97 und MR 103

Bei näherer Betrachtung der kleinen Ablagerungen fällt auf, daß es sich um Strukturen entsprechend Abb. 4.7.2.5 handelt.



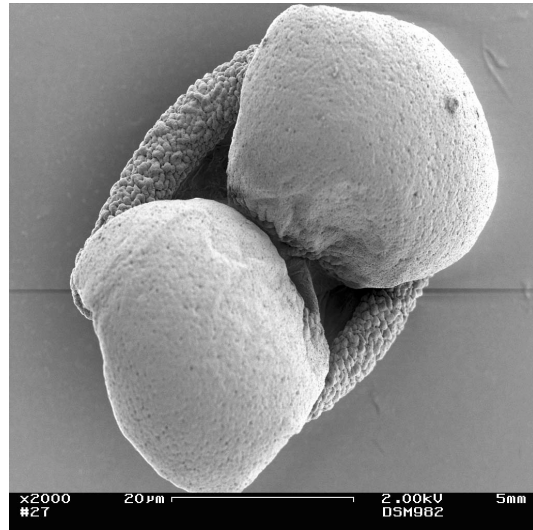
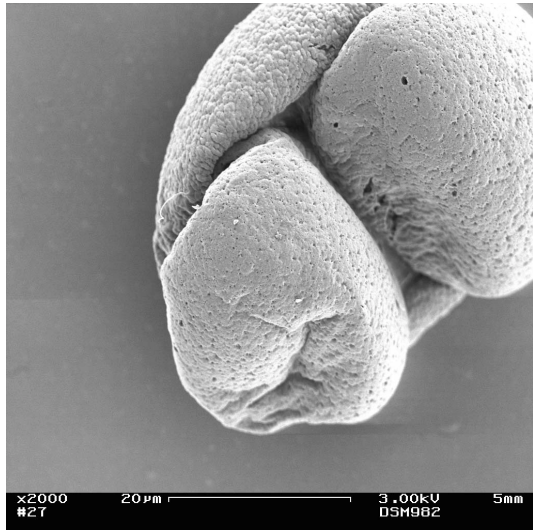


Abb. 4.7.2.5 Vergrößerung der kleinen Cluster aus Abb. 4.8.2.4 an zwei unterschiedlichen Stellen

Diese Strukturen in der Größenordnung von 40 µm werden wiederholt an verschiedenen Stellen gefunden. Durch Vergrößerung der Oberfläche an verschiedenen Stellen werden Partikel sichtbar. Diese sind teilweise miteinander verfilmt. Die Unterscheidung von großen (MR 97) und kleinen (MR 103) Partikeln ist nicht möglich.

## 4.8 Untersuchungen zum Korrosionsschutz an unbeschichteten Substraten

### 4.8.1 KK-Test mit unterschiedlich funktionalisierten Dispersionen

Verschiedene Dispersionen wurden auf ihre Wirkung im KK-Test untersucht.

Dazu wurden AlMg1 Testbleche entsprechend der Standardvorschrift vorbehandelt und für 30 s in den Dispersionen ausgelagert. Anschließend wurde mit dest. Wasser kräftig nachgespült.

In Tabelle 4.8.1.1 sind die für diesen Test ausgewählten Dispersionen mit ihren Zusammensetzungen wiedergegeben.

Dispersion	MC1 BA [wt%]	MC2 St [wt%]	XLC DVB [wt%]	MS1 BA [wt%]	MS2 St [wt%]	MS3 fkt. Monomer [wt%]	XLS DVB [wt%]	SDS [wt%]	d <sub>h</sub> [nm]
MR 06	50	50	1	33	33	PEMA 10 / 33	1	3	49
MR 07	50	50	1	33	33	PEMA 5 / 33	1	3	53
MR 04	50	50	2	33	33	HEMA / 33	2	3	50
MR 06	50	50	1	33	33	M2MNP / 33	1	3	56
MR 24	50	50	1	33	33	ACRS / 33	1	3	109
MR 08	50	50	1	33	33	AGE / 33	1	3	53
MR 25	50	50	1	33	33	ITC-835 / 33	1	3	57
MR 23	50	50	1	33	33	VPA / 33	1	3	48

Tabelle 4.8.1.1 Zusammensetzung der für den KK-Test an AlMg1-Bleichen ausgewählten Dispersionen

Im KK-Test wurde die geschützte Fläche nach 40 h bewertet.

Abb. 4.8.1.1 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

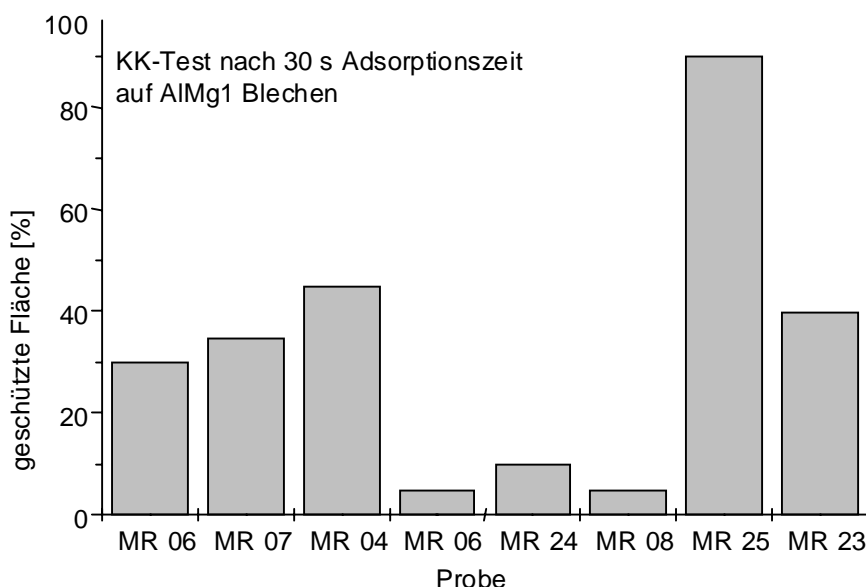


Abb. 4.8.1.1 KK-Testergebnisse von Dispersionen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen nach 30 s Adsorptionszeit

## KK-Test

Aus Abb. 4.8.1.1 geht hervor, daß nur die Dispersion mit MR 25 einen ausreichenden Anlaufschutz bietet. Etwas bessere Werte werden für die mit PEMA 5, PEMA 10, HEMA und VPS hergestellten Dispersionen erhalten.

Für weitere Untersuchungen wurden die Dispersionen mit ITC-835 favorisiert.

### 4.8.2 KK-Test-Ergebnisse bei unterschiedlichen Gehalten an funktionellen Monomeren

Zur Beurteilung des Anlaufschutzes im KK-Test nach DIN 50021 wurden AIMg1-Testbleche nach verschiedenen Auslagerungszeiten in EMP-haltigen Dispersionen bewertet.

Die Zusammensetzungen der Dispersionen sind in Tabelle 0.1 wiedergegeben.

Dispersion	MC1 BA [wt%]	MC2 St [wt%]	XLC DVB [wt%]	MS1 BA [wt%]	MS2 St [wt%]	MS3 EMP [wt%]	XLS DVB [wt%]	SDS [wt%]	d <sub>h</sub> [nm]
MR 127	50	50	2	49	49	0	0,9	4	46
MR 126	50	50	2	45	45	10	0,9	4	51
MR 129	50	50	2	25	25	50	0,9	4	52
MR 131	50	50	2	18	18	62	1	4	78
MR 130	50	50	2	5	5	88	2	4	278

Tabelle 0.1 Zusammensetzungen der EMP-haltigen Dispersionen für den KK-Test

Die Tauchzeiten betrugen 0,5, 1, 3 und 5 min. Bewertet wurde die Zeit, so lange ein Anlaufschutz von größer 60% der Fläche gewährleistet war. Die Testergebnisse sind in Abb. 0.1 bis Abb. 0.4 dargestellt.

Es zeigte sich, daß in diesem Test die Proben mit höheren EMP-Gehalten durchweg besser abschnitten. Die unfunktionalisierte Probe zeigte die schlechtesten Ergebnisse.

Weiterhin läßt sich erkennen, daß für längere Auslagerungszeiten der Anlaufschutz für die unfunktionalisierte Probe etwas besser und mit der mit 10 wt% EMP-funktionalisierten Probe vergleichbar wird.

## KK-Test Adsorptionszeit

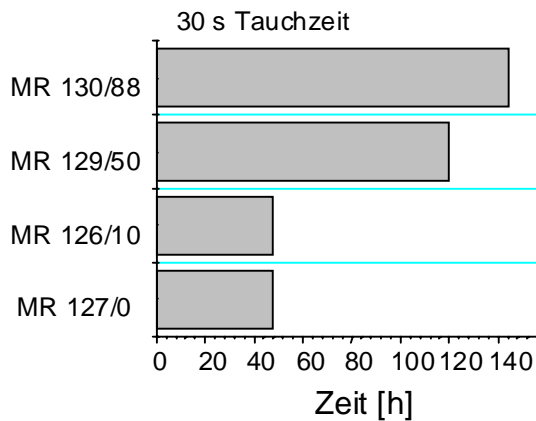


Abb. 0.1 Anlaufschutz größer 60 % nach 30 s Adsorptionszeit über der Zeit im KK-Test

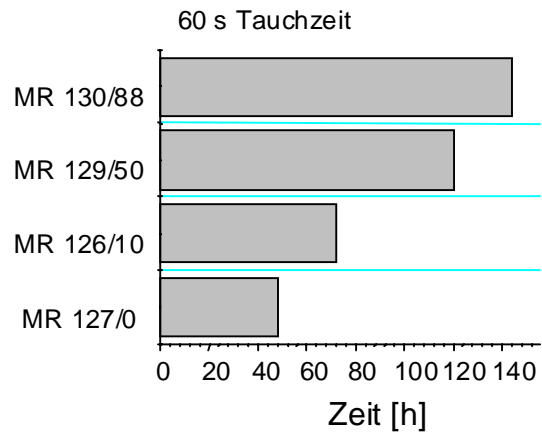


Abb. 0.2 Anlaufschutz größer 60 % nach 60 s Adsorptionszeit über der Zeit im KK-Test

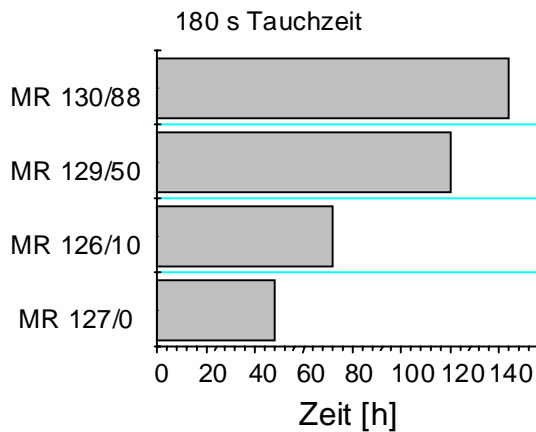


Abb. 0.3 Anlaufschutz größer 60 % nach 180 s Adsorptionszeit über der Zeit im KK-Test

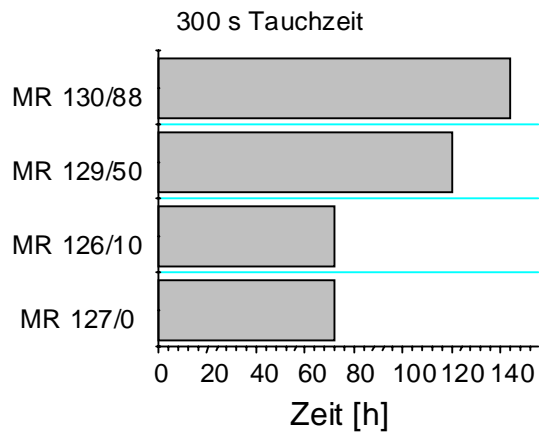


Abb. 0.4 Anlaufschutz größer 60 % nach 300 s Adsorptionszeit über der Zeit im KK-Test

Aus Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten war bekannt, daß die unfunktionalisierten Partikel etwas besser bzw. in dickeren Schichten adsorbieren. Um diesen Einfluß auszuschließen, wurden die Dispersionen einmal dünn und einmal dick auf die Testbleche aufgerakelt.

Zur Bewertung kam der erste Anlaufschutz A6 und die Anlaufkorrosion A8 mit 41 bis 60% geschützter Fläche. Die Testergebnisse zeigt Abb. 0.5 und Abb. 0.6.

## KK-Test Adsorptionszeit

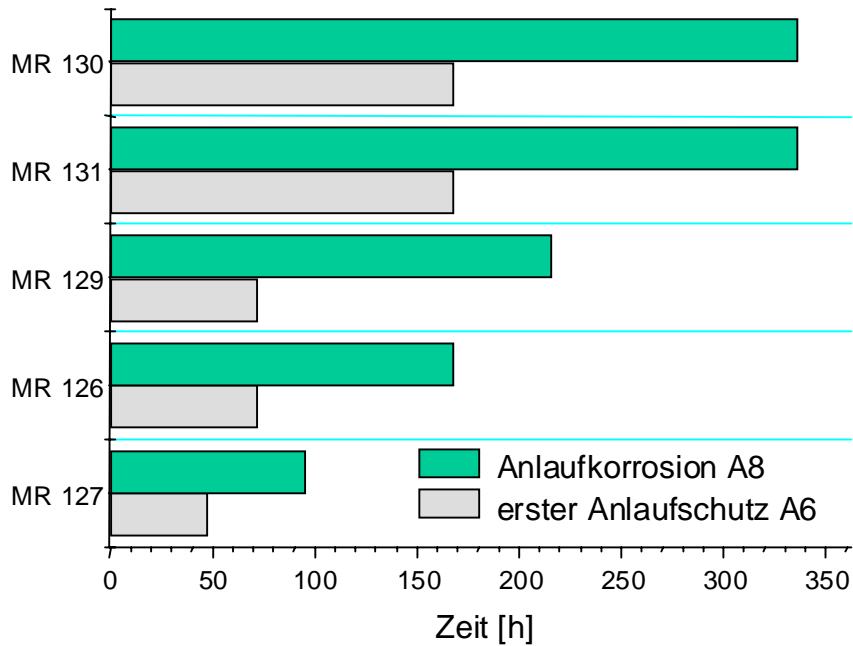


Abb. 0.5 KK-Test-Ergebnisse von dünn mit EMP-haltigen Dispersionen berakelten AlMg1-Blechen

Für die dünn aufgetragenen Proben ergeben sich bessere Testergebnisse bei höheren EMP-Gehalten der Dispersionen. Außerdem läßt sich zwischen der unfunktionalisierten und der mit nur 10 wt% EMP-funktionalisierten Probe differenzieren.

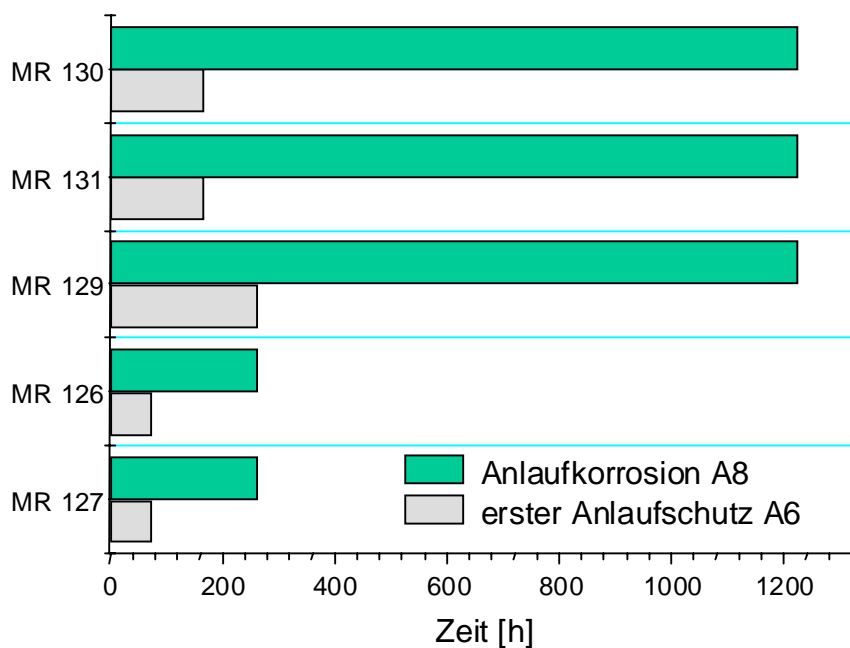


Abb. 0.6 KK-Test-Ergebnisse von dick mit EMP-haltigen Dispersionen berakelten AlMg1-Blechen

## KK-Test Adsorptionszeit

Die etwas dicker aufgezogenen Dispersionen zeigten für EMP-Gehalte größer 10 wt% einen hervorragenden Korrosionsschutz. Der Test wurde nach 1200 h abgebrochen. Zwischen der unfunktionalisierten und der mit 10 wt% EMP-funktionalisierten Probe konnte kein Unterschied festgestellt werden.

Die Testergebnisse zeigen insgesamt, daß sich bei Erhöhung des EMP-Gehaltes von 50 auf 62 wt% EMP-Gehalt bei der Synthese eine signifikante Verbesserung des Anlaufschutzes erzielen läßt. Für höhere EMP-Gehalte werden keine wesentlichen Unterschiede der Testergebnisse in dem hier betrachteten Zeitrahmen gefunden.

### 4.8.3 KK-Test nach verschiedenen Adsorptionszeiten

Im KK-Test ergibt sich eine signifikante Abhängigkeit der Testergebnisse von der Auslagerungszeit der Testbleche in den Dispersionen. Bleche die entsprechend der Standardvorschrift vorbehandelt wurden lagerten unterschiedlich lange in den Dispersionen MR 25 und MR 26 aus. Die Teilchen sind jeweils mit 33 wt% ITC-835 Anteil im zweiten Syntheseschritt hergestellt worden. Sie unterscheiden sich nur in der Teilchengröße.

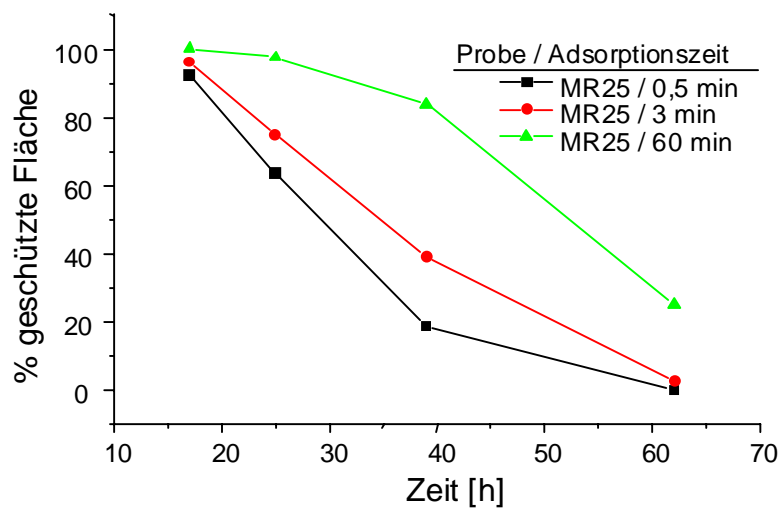


Abb. 4.8.3.1 Geschützte Fläche über der Zeit nach verschiedenen Auslagerungszeiten für die Dispersion MR 25 im KK-Test

## KK-Test Adsorptionszeit

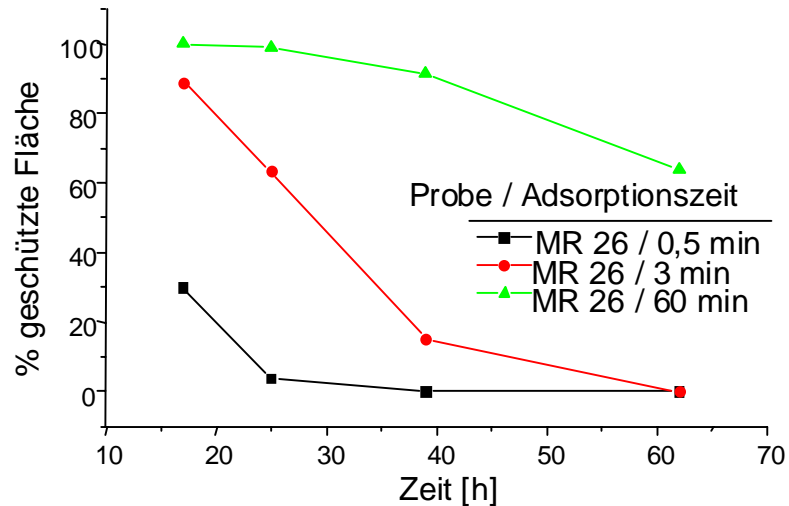


Abb. 4.8.3.2 Geschützte Fläche über der Zeit nach verschiedenen Auslagerungszeiten für die Dispersion MR 26 im KK-Test

Es wird deutlich, daß die Proben mit längerer Auslagerungszeit besser abschneiden. Die etwas größeren Teilchen der Dispersion MR 26 zeigen nach 30 s Adsorptionszeit geringeren Anlaufschutz.

In Abb. 4.8.3.3 bis Abb. 4.8.3.8 sind weitere KK-Testergebnisse nach verschiedenen Auslagerungszeiten dargestellt. Die Dispersionen unterscheiden sich im ITC-835-Gehalt.

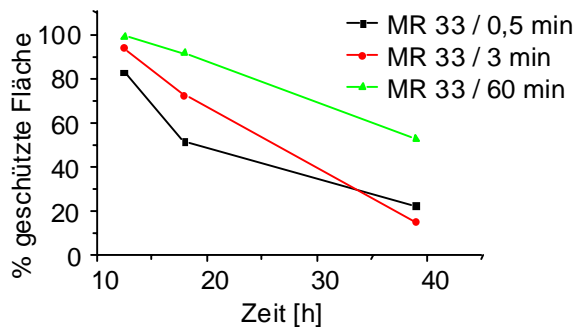


Abb. 4.8.3.3 KK-Test – Adsorptionszeit Probe MR 33 mit 10 wt% ITC-835 Anteil (MS3)

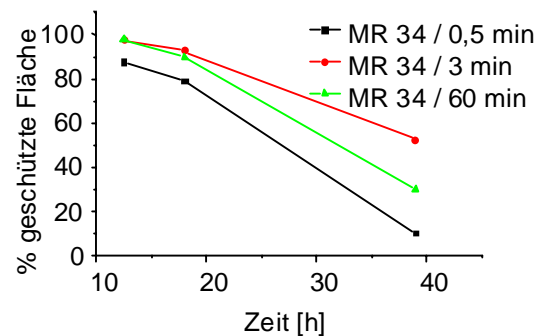


Abb. 4.8.3.4 KK-Test – Adsorptionszeit Probe MR 34 mit 40 wt% ITC-835 Anteil (MS3)

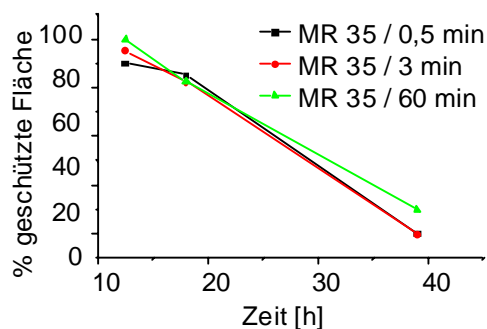


Abb. 4.8.3.5 KK-Test – Adsorptionszeit Probe MR 35 mit 50 wt% ITC-835 Anteil (MS3)

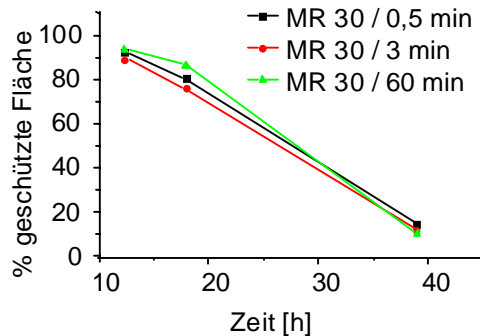


Abb. 4.8.3.6 KK-Test – Adsorptionszeit Probe MR 30 mit 65 wt% ITC-835 Anteil (MS3)

## KK-Test Adsorptionszeit

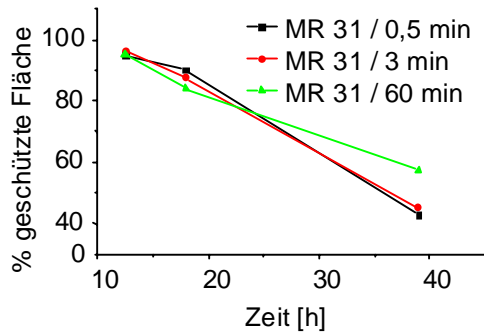


Abb. 4.8.3.7 KK-Test – Adsorptionszeit  
Probe MR 31 mit 88 wt% ITC-835 Anteil (MS3)

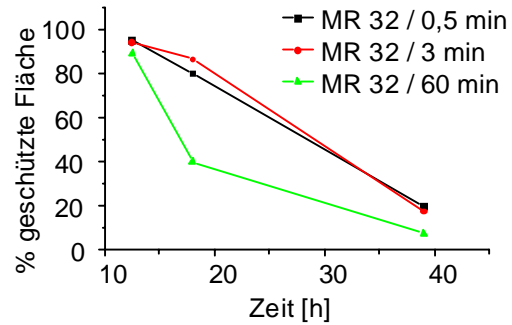


Abb. 4.8.3.8 KK-Test – Adsorptionszeit  
Probe MR 32 mit 100 wt% ITC-835 Anteil (MS3)

Der Test zeigt, daß mit der Dispersion MR 33 (10 wt% ITC-835-Anteil) für kürzere Adsorptionszeiten ein schlechterer Anlaufschutz gewährleistet ist. Für höhere ITC-835-Gehalte macht sich der Einfluß der Adsorptionszeit kaum bemerkbar. Eine klare Abhängigkeit des Anlaufschutzes vom ITC-835-Gehalt läßt sich in dieser Testreihe nicht erkennen.

Im KK-Test nach DIN 50021 wurden Bleche bewertet, welche unterschiedlich lange in Dispersionen mit EMP-funktionalisierten Teilchen auslagerten. Die Tauchzeiten betrugen 0,5, 1, 2, 3 und 5 min. Bewertet wurde die Zeit so lange ein Anlaufschutz von größer 60% der Fläche gewährleistet war.

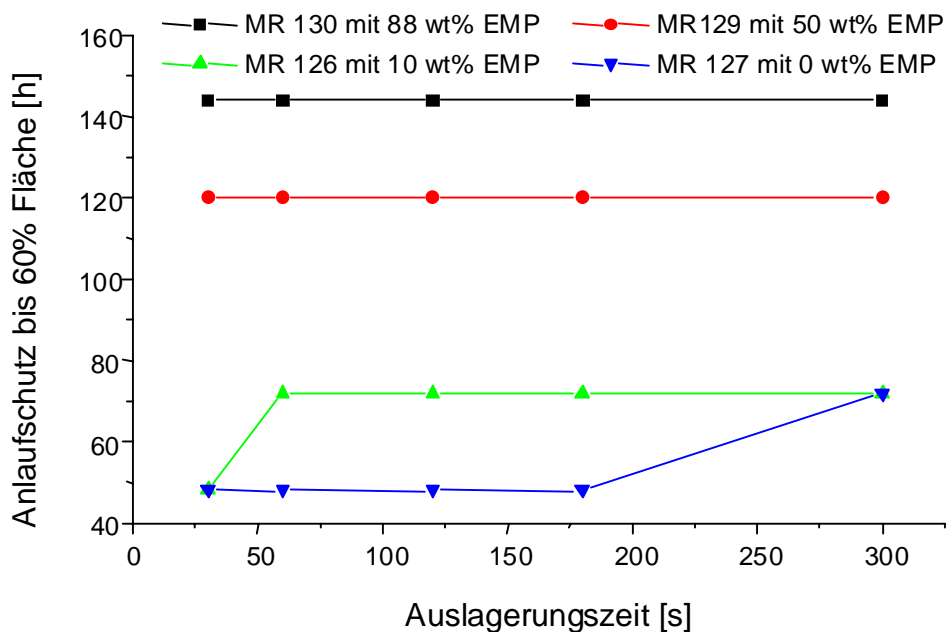


Abb. 4.8.3.9 Anlaufschutz von AlMg1-Blechen bis 60% der Fläche nach verschiedenen Auslagerungszeiten der Testbleche in mit EMP-haltigen Dispersionen



## KK-Test Adsorptionszeit

Aus Abb. 4.8.3.9 geht hervor, daß mit höheren EMP-Gehalten ein verbesserter Anlaufschutz erreicht wird. Die unterschiedlichen Auslagerungszeiten lassen für die Probe mit 50 und 88 wt% EMP-Anteil keine Differenzierung der Testergebnisse zu. Demnach wird schon nach 30 s Auslagerung des Testbleches in der Dispersion der gleiche Effekt wie nach 300 s erzielt.

Die unfunktionalisierte Dispersion und die mit 10 wt% EMP-Anteil schneiden insgesamt schlechter ab. Ab 60 s Auslagerungszeit wird ein geringer Unterschied im Anlaufschutz festgestellt, so daß die funktionalisierte Probe etwas besser abschneidet. Für 300 s Auslagerung wird jedoch dieser Unterschied nicht mehr beobachtet.

Aus KK-Tests in Abhängigkeit der Teilchengröße war bekannt, daß kleinere Teilchen einen besseren Anlaufschutz bieten. Deshalb wurden kleine (65 nm, MR 106), unfunktionalisierte Teilchen im Vergleich mit großen (157 nm, MR 97) Teilchen im KK-Test bei 0,5 und 3 min Auslagerungszeit verglichen. Außerdem wurden mit einem Glasstab berakelte Proben getestet. In Abb. 4.8.3.10 sind die erhaltenen Ergebnisse für beschichtete Al-Folien dargestellt.

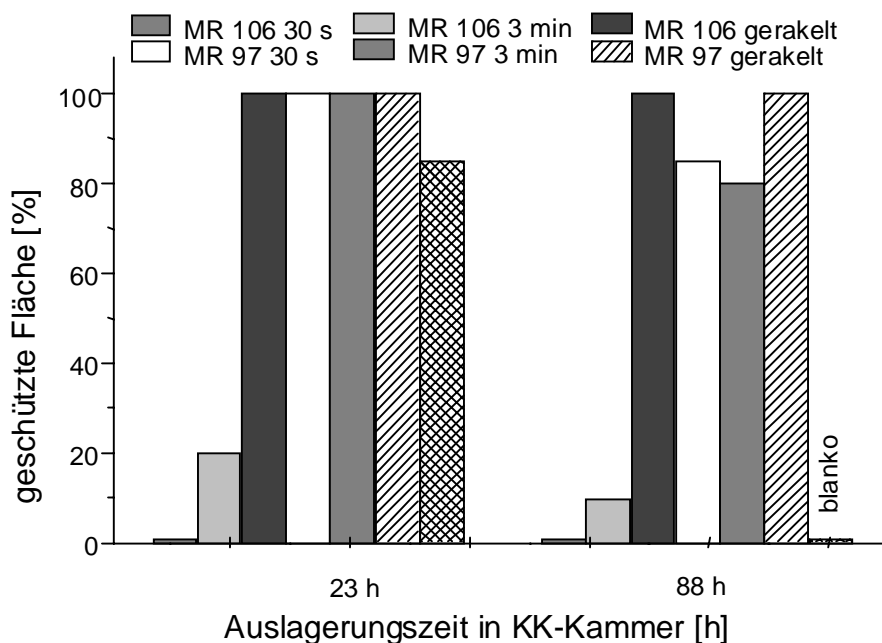


Abb. 4.8.3.10 KK-Test-Ergebnisse an Al-Folien, beschichtet mit unfunktionalisierter (MR 106, 65 nm) und ITC-835 haltiger Dispersion (MR 97, 157 nm)

## KK-Test Adsorptionszeit

Aus Abb. 4.8.3.10 geht hervor, daß die aufgerakelte, unfunktionalisierte Probe einen der funktionalisierten Dispersion vergleichbaren Anlaufschutz bietet. Für 88 h Auslagerungszeit läßt sich bei den mit MR 97 behandelten Proben ein Unterschied zwischen getauchter und berakelter Probe feststellen.

Die berakelten Proben zeigen im betrachteten Zeitraum keinen Unterschied im Anlaufschutz.

### 4.8.4 KK-Test nach Adsorption und Temperung

Durch das Tempern der beschichteten Proben oberhalb der Glasstemperatur läßt sich eine Verfilmung mit der Oberfläche erwarten. Deshalb wurden AlMg1-Bleche nach 0,5 min Auslagerung in den Dispersionen MR 25 und MR 26 getempert und ungetempert im KK-Test verglichen. Die Glasstemperaturen der Polymeren liegen bei 31 °C. Für die Temperung wurden die Proben bei 80°C für 30 min im Trockenschrank gelagert und dann zusammen mit den ungetemperten Proben in die KK-Testkammer gegeben. In Abb. 4.8.4.1 ist die geschützte Fläche über der Zeit aufgetragen. Dabei handelt es sich um Mittelwerte aus jeweils zwei Testblechen.

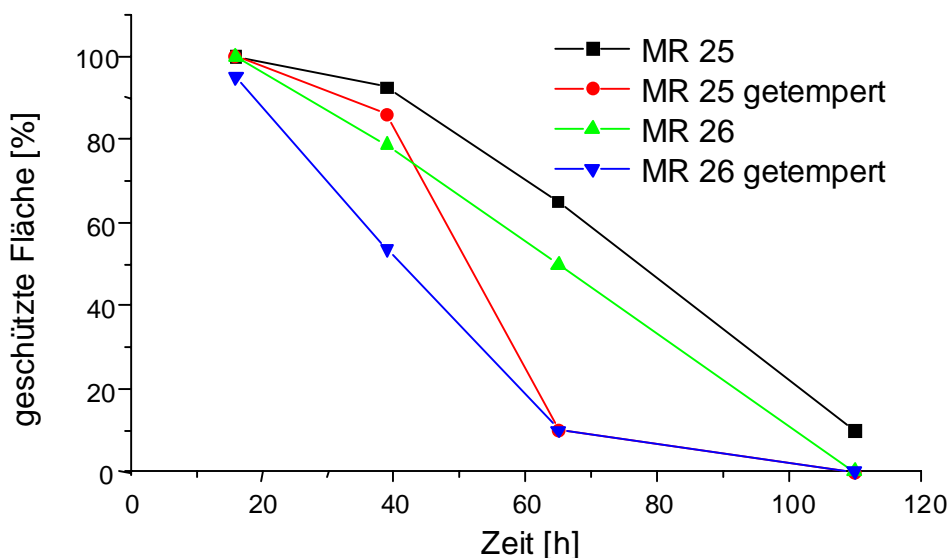


Abb. 4.8.4.1 KK-Test-Ergebnisse an getemperten Proben

Es zeigte sich, daß durch die Temperung die KK-Test-Ergebnisse nicht verbessert werden. Für weitere Versuche wurde deshalb auf die Temperung der Proben verzichtet.

## KK-Test - Phosphorsäurezusatz

### 4.8.5 KK-Test an mit ITC-835 Emulsionspolymerisat und Phosphorsäure beschichteten Substraten

Zur Beurteilung des Einflusses der Dispersionen auf den Korrosionsschutz einer blanken Al-Oberfläche wurden Aluminiumfolien verschieden lange in Dispersionen mit und ohne Phosphatfunktion ausgelagert. Um den Einfluß von freiem Phosphat auf den Korrosionsschutz zu überprüfen, wurde zu einer Dispersion ohne phosphathaltigem Monomer etwas Phosphorsäure zugesetzt. Die Phosphorsäure konnte nur in geringer Menge zugesetzt werden, da sonst die Dispersion instabil wurden.

Für die Auswertung in Abb. 0.1 wurden die Mittelwerte aus zwei Bewertungen gebildet.

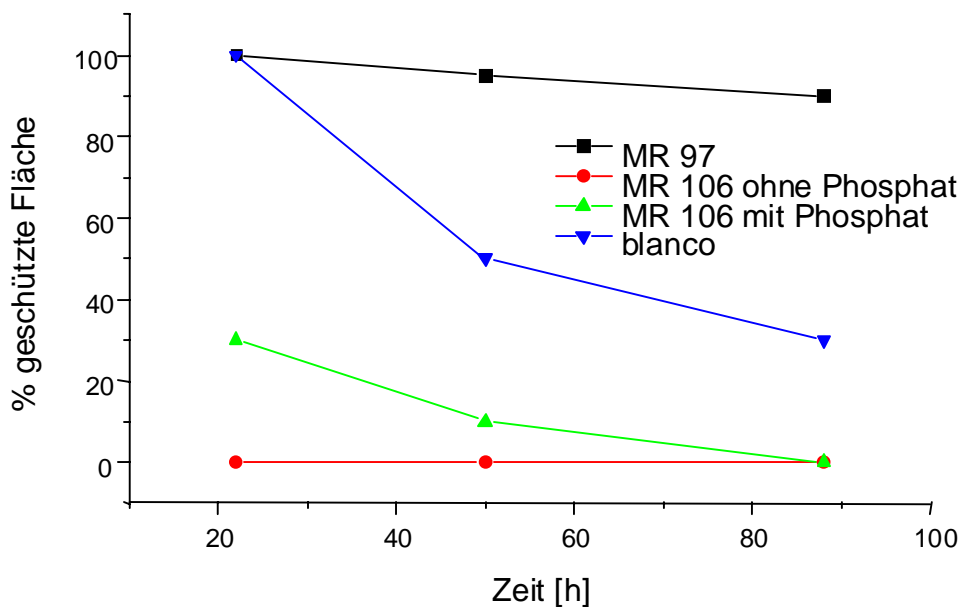


Abb. 0.1 KK-Test-Ergebnisse für Dispersionen mit und ohne Phosphorsäurezusatz nach 30 s Tauchzeit

In Abb. 0.1 sind Proben mit 30 s Auslagerungszeit in der Dispersion verglichen. Aus der Abnahme der geschützten Fläche über der Zeit läßt sich für die nur 30 s getauchten Folien bereits eine klare Differenzierung zwischen mit Phosphat funktionalisierten Partikeln und unfunktionalisierten erkennen. Interessant ist, daß die unfunktionalisierte Dispersion mit Phosphatzusatz zunächst einen etwas besser Anlaufschutz bietet, jedoch nach ca. 80 h keinen Schutz mehr bietet. Im Vergleich dazu schneiden bei dieser Testreihe sogar die blanko Proben besser ab.

## KK-Test - Phosphorsäurezusatz

Weiterhin wurde der Einfluß des reinen ITC-835 Emulsionspolymerisates auf die KK-Test-Ergebnisse untersucht.

Für die Untersuchung wurden jeweils zwei Testbleche durch aufrakeln mit einem Glasstab beschichtet.

Zur Auswertung kam die geschützte Fläche auf der Vorder- und Rückseite. In Abb. 0.2 sind die Mittelwerte von jeweils zwei Blechen wiedergegeben.

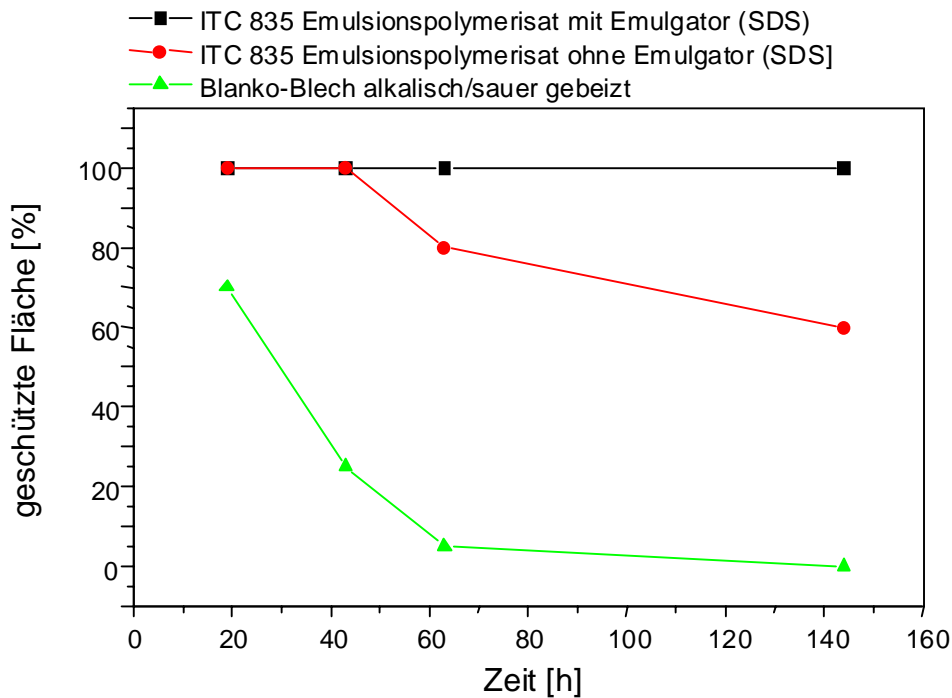


Abb. 0.2 KK-Test-Ergebnisse der mit ITC-835 Emulsionspolymerisat beschichteten Testbleche

Es wird deutlich, daß das Emulsionspolymerisat mit Emulgator auch nach 144 h Auslagerungszeit keinerlei Angriff der Oberfläche erkennen läßt. Wird der Emulgator weggelassen, schneiden die Testbleche schon nach ca. 60 h schlechter ab.

Im Vergleich mit den Blanko-Blechen wird für alle untersuchten Proben eine Verbesserung des Anlaufschutzes erreicht.

## KK-Test - Festkörpergehalt

### 4.8.6 KK-Test-Ergebnisse - Einfluß des Festkörpergehaltes

Vor dem KK-Test werden die AlMg1-Testbleche in den Dispersionen ausgelagert. Es wurde untersucht, welchen Einfluß der Festkörpergehalt der Dispersion auf das Testergebnis hat.

Gute Ergebnisse im Test lieferten die ITC-835-haltigen Dispersionen MR 97 und MR 96. Außerdem wurden die Dispersionen MR 106 und MR 107 als unfunktionalisierte Vertreter untersucht.

Durch Verdünnung der Dispersionen wurden unterschiedliche Feststoffgehalte eingestellt. Für die Versuche lagerten die Bleche 60 s in der Dispersion aus. Zum Vergleich wurden zusätzlich berakelte Proben (abgezogen mit einem Glasstab) untersucht.

Abb. 4.8.6.1 zeigt die geschützten Flächen für die in den Dispersionen ausgelagerten und berakelten Bleche nach 90 h Auslagerung in der Klimakammer.

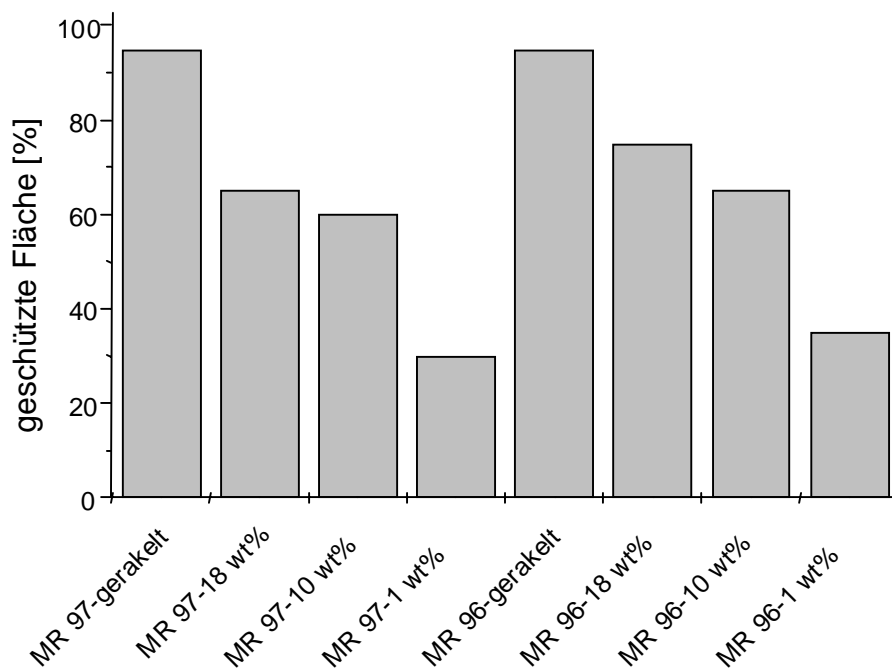


Abb. 4.8.6.1 KK-Test-Ergebnisse für ITC-835-haltige Dispersionen nach 60 s Auslagerung bei verschiedenen Feststoffgehalten

Zum Vergleich sind in Abbildung Abb. 4.8.6.2 die KK-Test-Ergebnisse der mit unfunktionalisierten Dispersionen beschichteten Bleche dargestellt.

## KK-Test - Festkörpergehalt

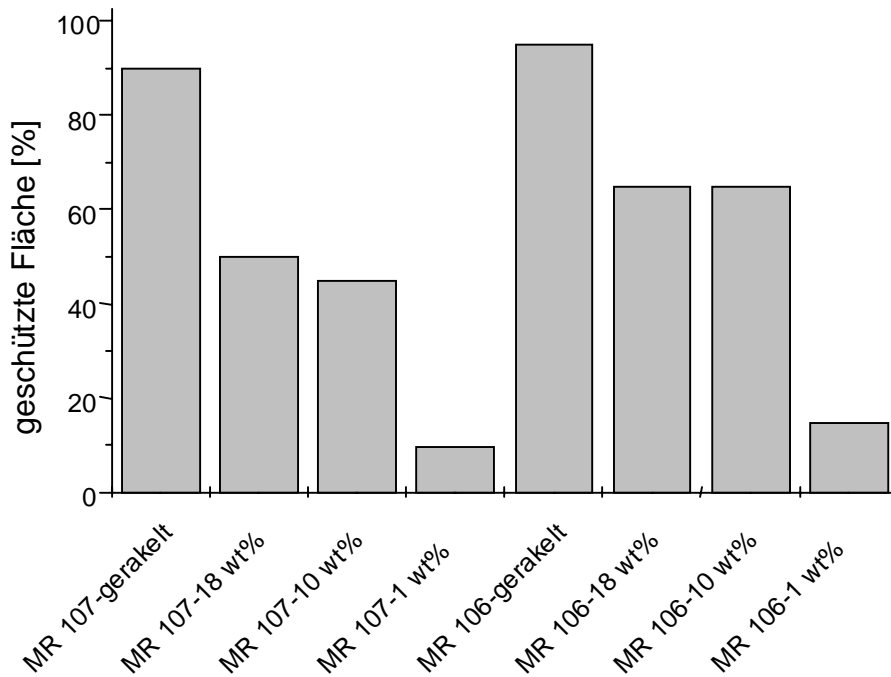


Abb. 4.8.6.2 KK-Test-Ergebnisse für unfunktionalisierte Dispersionen, berakelte Bleche bei verschiedenen Feststoffgehalten

Der Test zeigt, daß die berakelten Proben generell besser abschneiden. Für die getauchten Proben wird kaum ein Unterschied zwischen 18 und 10 wt% Festkörperanteil gefunden. Bei Verringerung des Festkörperanteils auf 1 wt% in den Dispersionen verschlechtert sich der Anlaufschutz.

### 4.8.7 KK-Test - Einfluß des pH-Wertes bei der Adsorption

Für den Test wurden 1g Dispersion auf 200 ml Wasser gegeben. Der pH-Wert wurde mit  $\text{NH}_3$ -Lösung eingestellt. Der pH-Wert der sauren Proben lag bei 3,4 bis 3,5 und für die basischen Proben bei 8,6 bis 8,5.

Nach der Standardvorschrift gebeizte Al-Folien lagerten für 3 min in den Dispersionen aus. Danach wurden mit entionisiertem Wasser nicht anhaftende Dispersionsteilchen abgespült. Nach 2 h Trocknung bei Raumtemperatur wurden die Proben in die KK-Testkammer gegeben. Die Bewertung der geschützten Fläche erfolgte nach 19 h.

## KK-Test – pH-Wert

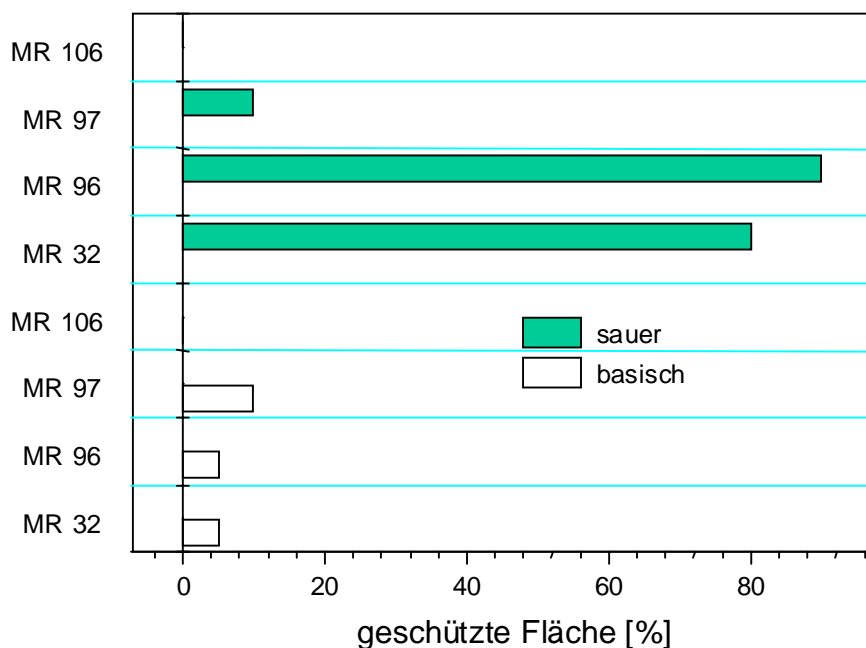


Abb. 4.8.7.1 KK-Test-Ergebnisse von beschichteten Folien nach 3 min Auslagerung in Dispersionen unterschiedlichen pH-Wertes

Die Ergebnisse in Abb. 4.8.7.1 zeigen, daß die sauren Proben einen generell besseren Anlaufschutz im KK-Test bieten. Die unfunktionalisierten Partikel in der Probe MR 106 zeigen weder in der basischen noch in der sauren Dispersion einen Effekt.

Für die sauren Proben läßt sich das Ergebnis noch weiter differenzieren. Die Probe MR 96 und MR 97 unterscheiden sich nur in der Teilchengröße. Beide wurden mit 33 wt% ITC-835 Anteil im zweiten Syntheseschritt hergestellt. Die kleineren Teilchen der Dispersion MR 96 zeigen einen etwas besseren Anlaufschutz. Dieser Befund konnte durch weitere Untersuchungen gestützt werden.

### 4.9 Untersuchungen zum Korrosionsschutz an beschichteten Substraten

#### 4.9.1 KK-Test nach NaCl-Aktivierung

Einige mit Acrylat-Lack beschichtete Testbleche wurden im NaCl-Test untersucht. Die Aktivierung der Verletzungsstellen erfolgte durch 48 stündige Auslagerung in 1 M NaCl-Lösung. Danach wurde die Unterwanderung nach 1000 h Auslagerung in der KK-Testkammer bei 40 °C über Wasser bewertet.

Um den Einfluß der unterschiedlichen Adsorptionszeiten zu relativieren, wurden die Bleche 60 min in den Dispersionen ausgelagert. Gleichzeitig kamen berakelte Bleche mit zur Auswertung.

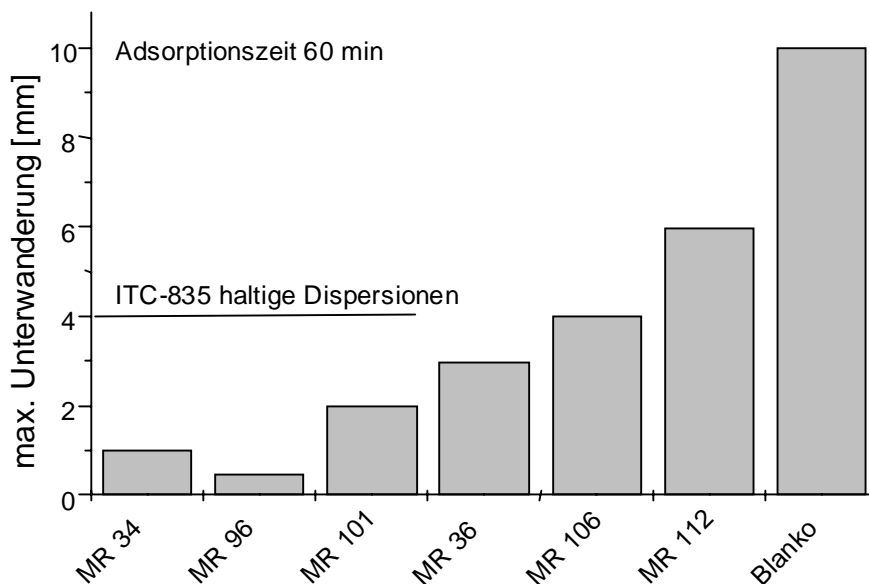


Abb. 4.9.1.1 Ergebnisse im NaCl-Test nach 48 stündiger Aktivierung in 1 M NaCl und Auslagerung über 1000 h in KK-Testkammer für 60 min Adsorptionszeit

Anhand Abb. 4.9.1.1 wird deutlich, daß die mit ITC-835 funktionalisierten Proben geringere Unterwanderung zeigen.

Die Dispersion MR 101 wurde nur aus Styrol hergestellt und im zweiten Syntheseschritt mit 50 wt% ITC-835 funktionalisiert. Offensichtlich bewirkt die Veränderung der Basiszusammensetzung keine drastische Verschlechterung des Unterwanderungsverhaltens. Vielmehr macht sich der Einfluß der Funktionalisierung bemerkbar.

Die Dispersion MR 36 ist mit Methacrylsäure (MAAc) funktionalisiert und zeigt gegenüber den unfunktionalisierten Dispersionen MR 106 (BA/St) und MR 112 (MMA/St) einen etwas besseren Unterwanderungsschutz. Der Einbau von



## NaCl-Test

Carboxylgruppen wirkt sich demnach positiv auf den Schutz vor Unterwanderung aus (siehe Kap. 3.3.1).

Die Verwendung von MMA (MR 112) an Stelle des BA in der Kombination mit Styrol erbrachte schlechtere Ergebnisse im Test.

Zum Vergleich wurden einige Testbleche mit aufgerakelten Dispersionen bewertet. Die Testergebnisse sind in Abb. 4.9.1.2 dargestellt.

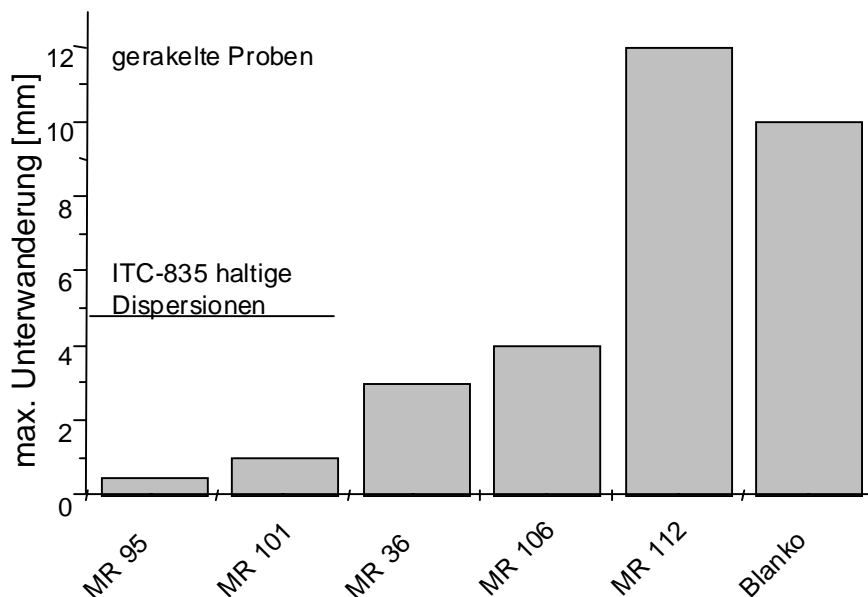


Abb. 4.9.1.2 Ergebnisse im NaCl-Test nach 48 stündiger Aktivierung in 1 M NaCl und Auslagerung über 1000 h in KK-Testkammer für Testbleche mit aufgerakelten Dispersionen

Wiederum zeigen die mit ITC-835 funktionalisierten Dispersionen MR 95 und MR 101 die geringsten Unterwanderungen im Test. Die unfunktionalisierte Dispersion MR 106 und die mit MAAC versehene Probe MR 36 zeigen im Vergleich mit den 60 min ausgelagerten Testblechen keine wesentliche Verbesserung im Unterwanderungsschutz. Dagegen schneidet die mit MMA/St hergestellte Probe MR 112 erheblich schlechter ab.

Die Tests zeigen sehr gut, daß der bessere Unterwanderungsschutz durch die ITC-835 Funktionalisierung erreicht werden kann. Im Vergleich zum HCl-Test werden signifikantere Unterschiede im Unterwanderungsschutz bei den Dispersionen gefunden.

## HCl-Test – ITC-835-Gehalt

### 4.9.2 HCl-Test - Einfluß des ITC-Gehaltes

Im HCl-Test wurden verschiedene Testbleche untersucht, die mit Dispersionen unterschiedlichen ITC-835 Gehaltes beschichtet wurden.

In Tabelle 4.9.2.1 sind die Zusammensetzungen der untersuchten Proben dargestellt.

Dispersion	MC1 BA [wt%]	MC2 St [wt%]	XLC DVB [wt%]	MS1 BA [wt%]	MS2 St [wt%]	MS3 ITC-835 [wt%]	XLS DVB [wt%]	SDS [wt%]	d <sub>h</sub> [nm]
MR 97	50	50	1	33	33	33	2	0,22	157
MR 96	50	50	1	33	33	33	2	0,9	68
MR 32	50	50	2	0	0	100	2	3,12	98

Tabelle 4.9.2.1 für den HCl-Test verwendete Dispersionen

Alle Dispersionen bestehen neben dem zur Funktionalisierung verwendeten ITC-835 aus St/BA-Copolymer. Zum Vergleich wurden Polymerisate hergestellt, die nur aus ITC-835 bestehen. Dazu wurde ITC-835 mit und ohne SDS polymerisiert und die erhaltenen Dispersionen mit einem Glasstab auf die Testbleche aufgetragen, getrocknet und überlackiert. Die weitere Behandlung erfolgte entsprechend dem HCl-Test in Kapitel 5.12.2.

In Abb. 4.9.2.1 sind die Unterwanderungen am Ritz über der Auslagerungszeit in der Klimatestkammer dargestellt.

Aus der Grafik geht hervor, daß die mit reinem ITC-835-Polymerisat beschichteten Bleche generell schlechter abschneiden als die Dispersionen die zusätzlich noch St/BA-Copolymer enthalten.

Außerdem wird deutlich, daß das mit SDS hergestellte ITC-835 Polymerisat schlechteren Schutz vor der Unterwanderung bietet. Offensichtlich wirkt sich in diesem Fall der Zusatz des Emulgators negativ aus.

Die Dispersionen MR 32 und MR 97 zeigen keine Unterschiede im Unterwanderungsverhalten, obwohl sie sich im ITC-Gehalt wesentlich unterscheiden. Die Dispersion MR 96 zeigt den besten Unterwanderungsschutz im Test. In diesem Fall scheint der Einfluss der Teilchengröße, welcher im nächsten Kapitel diskutiert wird, die Ursache für den besseren Unterwanderungsschutz zu sein.

## HCl-Test – ITC-835-Gehalt

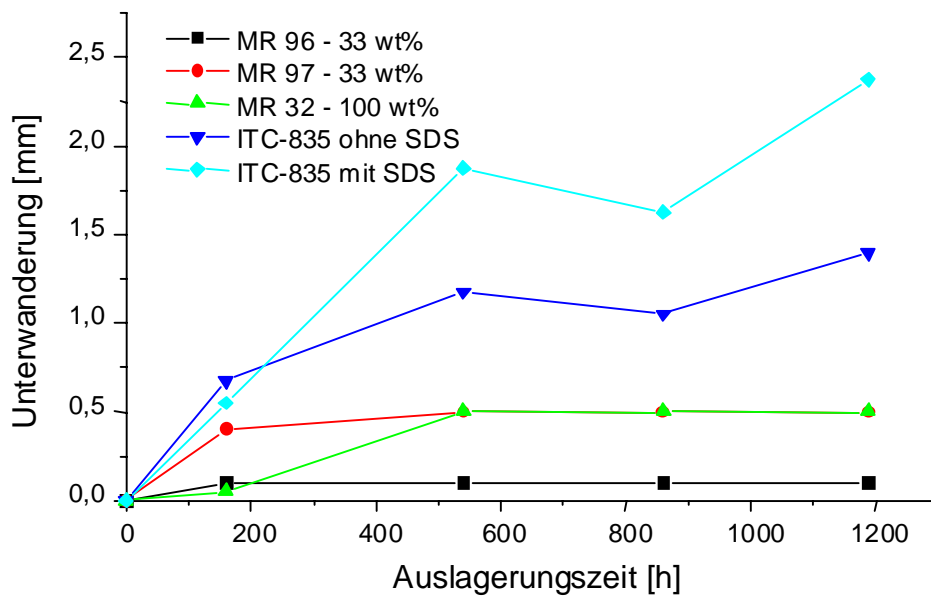


Abb. 4.9.2.1 Unterwanderungstrecken im HCl-Test, Dispersionen mit unterschiedlichen ITC-835 Gehalte, Bleche berakelt

Bei der Herstellung der Dispersionen ist nicht auszuschließen, daß sich Homopolymerisat des ITC-835 bzw. wasserlösliche Polymere bilden, die nicht auf der Partikeloberfläche lokalisiert sind. Deshalb wurden die Dispersionen MR 32 und MR 97 mittels Ultrafiltration so lange gereinigt, bis das Ultrafiltrat einen pH-Wert von ca. 5,9 aufwies. Das entspricht dem pH-Wert des für die Ultrafiltration verwendeten entionisierten Wassers.

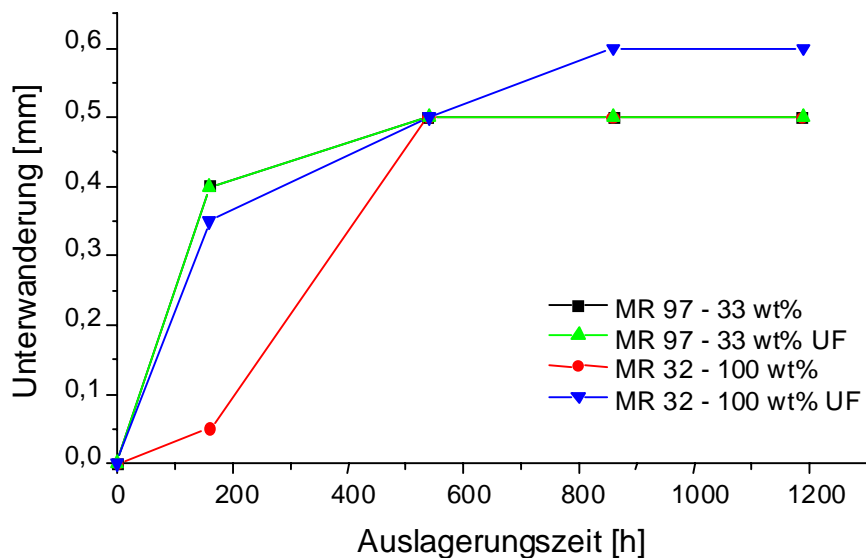


Abb. 4.9.2.2 Unterwanderungstrecken im HCl-Test, Vergleich von ultrafiltrierter und Originaldispersion

## HCl-Test – Teilchengröße

Die erhaltenen Unterwanderungstrecken über der Auslagerungszeit in der KK-Testkammer sind in Abb. 4.9.2.2 im Vergleich mit den unfiltrierten Proben wiedergegeben. Abb. 4.9.2.2 zeigt, daß kein signifikanter Unterschied zwischen gereinigter und Originaldispersion feststellbar ist.

### 4.9.3 HCl-Test – Einfluß der Teilchengröße

Zur Beurteilung des Einflusses der Teilchengröße auf die Ergebnisse im HCl-Test wurden die Proben MR 95, MR 96 und MR 97 miteinander verglichen. Die Teilchen wurden alle mit 33 wt% ITC-835 Anteil im zweiten Syntheseschritt hergestellt und unterscheiden sich in der Teilchengröße.

In Abb. 4.9.3.1 ist der zeitliche Verlauf der Unterwanderung am Ritz in mm für diese Proben dargestellt.

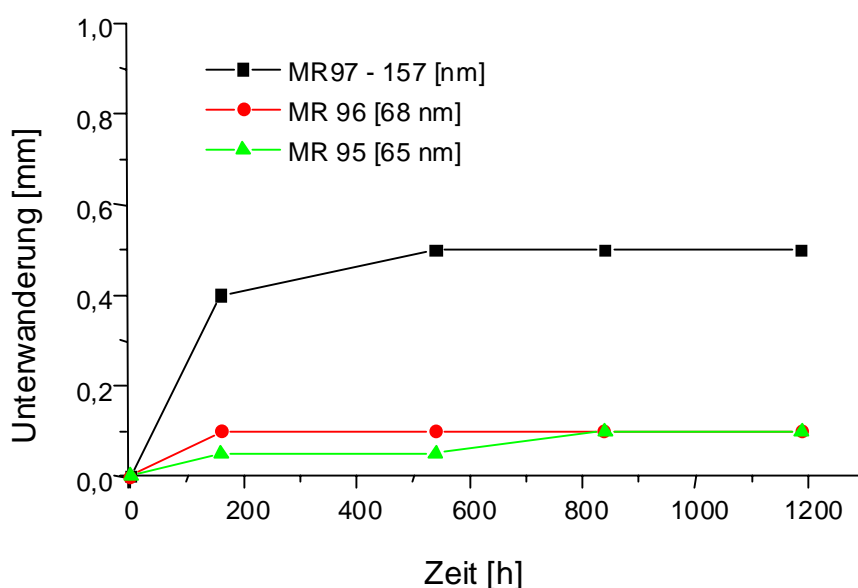


Abb. 4.9.3.1 Unterwanderung am Ritz im HCl-Test bei unterschiedlichen Teilchengrößen ITC-835 funktionalisierter Partikel

Wie aus Abb. 4.9.3.1 hervorgeht, schneiden die kleineren Teilchen MR 96 und MR 95 besser ab und zeigen annähernd gleiche Unterwanderung.

Daraus kann geschlußfolgert werden, daß die kleineren Teilchen in diesem Test den besseren Schutz vor Unterwanderung zeigen. Insgesamt sind die unterwanderten Strecken jedoch als nur sehr gering einzuschätzen.

Zur Überprüfung dieser Aussage werden in Abb. 4.9.3.2 noch größere Teilchen betrachtet. Die Zusammensetzung der Partikel in den Dispersionen MR 110, MR

## HCl-Test - Teilchengröße

111, MR 97 und MR 96 sollte trotz der unterschiedlichen Vernetzergehalte vergleichbar sein, da hier der Einfluß der Teilchengröße betrachtet wird.

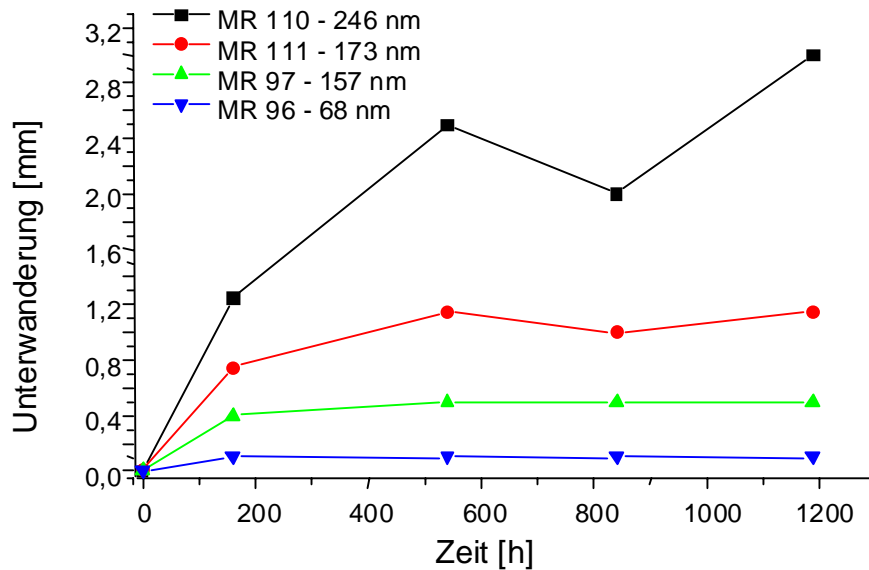


Abb. 4.9.3.2 Unterwanderung am Ritz im HCl-Test bei unterschiedlichen Teilchengrößen ITC-835 funktionalisierter Partikel

Aus der Abb. 4.9.3.3 geht hervor, daß die größeren Teilchen erwartungsgemäß den schlechteren Schutz vor Unterwanderung am Ritz zeigen.

Zum Vergleich wurden unfunktionalisierte Partikel mit verschiedenen Teilchengrößen untersucht. Die Testbleche wurden analog den oben beschriebenen ausgelagert. In Abb. 4.9.3.3 ist die zeitabhängige Unterwanderung dargestellt.

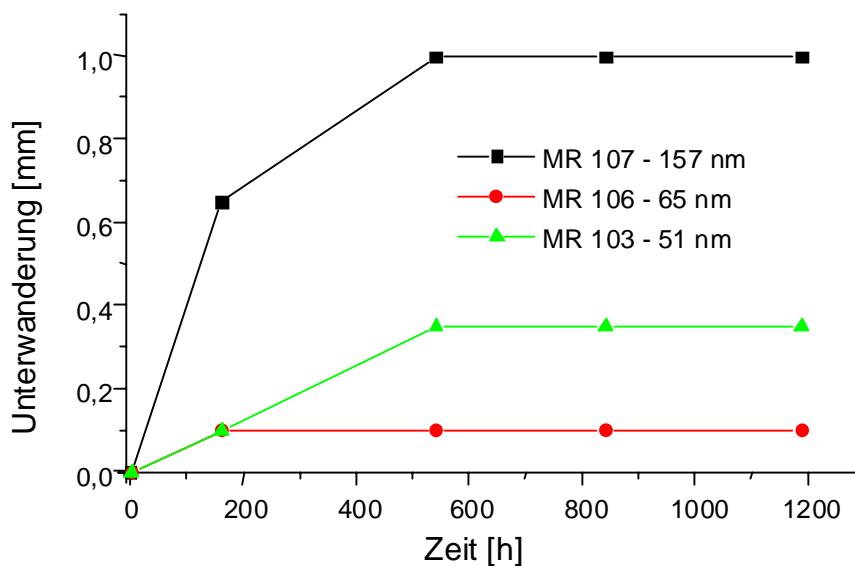


Abb. 4.9.3.3 Unterwanderung am Ritz im HCl-Test bei unterschiedlichen Teilchengrößen unfunktionalisierter Partikel.

## HCl-Test - Teilchengröße

Auch für unfunktionalisierte Partikel wird ein besserer Korrosionsschutz durch kleinere Teilchen erreicht. Im Vergleich mit ITC-835 funktionalisierten Partikeln zeigen die Teilchen in der Größenordnung von 50 nm ähnlich gute Ergebnisse.

Die Dispersionsteilchen MR 97 und MR 107 sind hinsichtlich der Teilchengröße vergleichbar. Nach 1200 h wird für beide Proben ca. 1 mm Unterwanderung festgestellt. Die Funktionalisierung bringt in diesem Test keine signifikanten Unterschiede im Unterwanderungsverhalten.

### 4.9.4 HCl-Test - Einfluß des Zusatzes von Phosphorsäure

Die Beschichtung der Testbleche im HCl-Test mit den ITC-835 haltigen Dispersionen sollte im Vergleich mit einer  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Beschichtung getestet werden. Dazu wurden Phosphorsäurelösungen unterschiedlicher pH-Werte auf die Testbleche getropft, mit einem Glasstab abgezogen und anschließend mit einem Gebläse angetrocknet. Weiter wurde mit den Blechen wie unter Kapitel 5.5 beschrieben verfahren.

Die unterwanderten Strecken nach 1188 h Auslagerungszeit sind in Tabelle 4.9.4.1 im Vergleich mit dispersionsbeschichteten Blechen wiedergegeben.

Beschichtung unter Lack	pH-Wert	Unterwanderung [mm]
$\text{H}_3\text{PO}_4$	0,03	0,6
$\text{H}_3\text{PO}_4$	0,43	Nicht auswertbar
$\text{H}_3\text{PO}_4$	0,72	Nicht auswertbar
$\text{H}_3\text{PO}_4$	1,08	2
$\text{H}_3\text{PO}_4$	1,35	2,5
$\text{H}_3\text{PO}_4$	1,55	2
$\text{H}_3\text{PO}_4$	1,76	2
$\text{H}_3\text{PO}_4$	2,0	2
$\text{H}_3\text{PO}_4$	3	2
MR 96 – 33 wt% ITC-835	2,8	0,1
MR 97 – 33 wt% ITC-835	2,9	0,5

Tabelle 4.9.4.1 Unterwanderungen im HCl-Test an mit Phosphorsäure und ITC-835-haltigen Dispersionen beschichteten AlMg1-Blechen

Die Testergebnisse zeigen, daß die Beschichtung nur mit Phosphorsäure keine Verbesserung des Unterwanderungsschutzes bewirkt. Nur für die sehr konzentrierte  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung werden Unterwanderungen von ca. 0,6 mm, ähnlich den mit den Dispersionen beschichteten Blechen, gefunden.

Der für die Beschichtung verwendete Klarlack war bei den mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  beschichteten Proben nach der Auslagerung in der Klimakammer deutlich trüber als bei den mit

## HCl-Test – Zusammensetzung

Dispersionen beschichteten Blechen. So konnten die  $\text{H}_3\text{PO}_4$  beschichteten Proben mit dem pH-Wert 0,43 und 0,72 nicht ausgewertet werden. Die Lackschicht war zu trübe, um Unterwanderungen zu erkennen. Außerdem zeigten sich an diesen Proben großflächige Lackabplatzungen.

Die Tests zeigen, daß die Beschichtung nur mit Phosphorsäure keinen verbesserten Unterwanderungsschutz im Vergleich mit den dispersionsbeschichteten Proben bewirkt.

### 4.9.5 HCl-Test – Einfluß der Zusammensetzung

Neben der Funktionalisierung sollte an einigen Dispersionen getestet werden, ob sich die Verwendung anderer Monomeren bei der Synthese auf die Ergebnisse des HCl-Tests auswirkt.

In Tabelle 4.12.4.1 sind einige Dispersionen aufgeführt, bei denen die Basiszusammensetzung durch den Einbau anderer Monomeren variiert wurde. Es stellte sich die Frage, ob sich durch Verringerung des Styrolanteils Reinacrylatdispersionen mit gutem Korrosionsschutzverhalten herstellen lassen. Die getesteten Zusammensetzungen und Unterwanderungstrecken sind in Tabelle 4.9.5.1 wiedergegeben.

Dispersion	MC1 [wt%]	MC2 St [wt%]	XLC DVB [wt%]	MS1 [wt%]	MS2 St [wt%]	MS3 [wt%]	XLS DVB [wt%]	SDS [wt%]	Unterwan- derung [mm]	T <sub>g</sub> [°C]
MR 112	50 MMA	50	1	50 MMA	50	0	0,7	0,4	1,2	104
MR 113	79 MMA	21	1	50 MMA	50	0	0,7	0,4	0,9	114
MR 114	50 MAN	50	1	50 MAN	50	0	0,7	0,4	0,6	118
MR 112 d	50 MMA	50	1	33 MMA	33	33 ITC-835	0,7	0,4	0,6	95
MR 115	50 MAN	50	1	33 MAN	33	33 ITC-835	0,7	0,4	0,3	117

Tabelle 4.9.5.1 Zusammensetzungen von Dispersionen für den HCl-Test bei Variation der Zusammensetzung

Die Dispersionen MR 112 und MR 113 unterscheiden sich im Styrolgehalt. An Stelle des BA wurde MMA bei der Synthese eingesetzt. Im HCl-Test schneidet die Dispersion mit dem niedrigeren Styrolgehalt etwas besser ab. Bei der Herstellung der Dispersion aus reinem MMA traten unter den in Tabelle 4.9.5.1 angegebene

## HCl-Test – Zusammensetzung

Randbedingungen Stabilitätsprobleme auf. Deshalb war kein Vergleich mit der Reinacrylatdispersion möglich.

Die Verwendung von MAN an Stelle von MMA im 50:50 Gemisch mit St (MR 114) erbrachte einen verbesserten Unterwanderungsschutz gegenüber der Probe mit MMA. Das legt nahe, daß sich der Einbau N-haltiger Spezies günstig auf den Korrosionsschutz auswirkt (Vergleich dazu Kapitel 3.3.1).

Die Zusammensetzung der Dispersionen MR 112 und MR 114 wurde dahin modifiziert, daß im zweiten Syntheseschritt 33 wt% ITC-835 einpolymerisiert wurde. Dadurch konnte für beide Zusammensetzungen der Unterwanderungsschutz verbessert werden. Die besten Ergebnisse zeigte die Dispersion MR 115, welche MAN in der Basiszusammensetzung enthielt.

Die Glasstemperaturen der hergestellten Copolymere liegen bei Verwendung von MMA und MAN über 100°C im Vergleich mit ca. 30°C der Polymeren aus St/BA im Verhältnis 50:50.

Es wurde versucht, die Glasstemperatur durch Kombination von MAN und BA zu senken. Die Synthese lieferte instabile Dispersionen mit breiten Partikelgrößenverteilungen, so daß diese nicht getestet wurden.

### 4.9.6 Freibewitterung nach HCl-Test

Die im HCl-Test bewerteten Bleche wurden für 80 Tage im Freien aufgestellt. Die Bewertung der Unterwanderung war bei einigen Blechen wegen der trüben oder teilweise abgeplatzten Lackschicht nicht möglich. Deshalb konnte die Bewertung nur mit einem Notensystem von 1 bis 3 erfolgen. Die Noten wurden entsprechend Tabelle 4.12.5.1 gegeben.

Note	Bewertung
1	Lackschicht erscheint klar, es sind keine Unterwanderungen größer 1 mm zu erkennen
2	Lackschicht erscheint etwas trüb, es sind Unterwanderungen bis 2 mm erkennbar
3	Lackschicht erscheint trüb, es lassen sich Unterwanderungen über 2 mm oder Lackabplatzungen feststellen

Tabelle 4.9.6.1 Bewertungen der lackierten Testbleche nach HCl-Test und Freibewitterung für 80 Tage

In Abb. 4.9.6.1 sind Bewertungen einiger mit ITC-835 funktionalisierter und unfunktionalisierter Dispersionen dargestellt.



## Freibewitterung

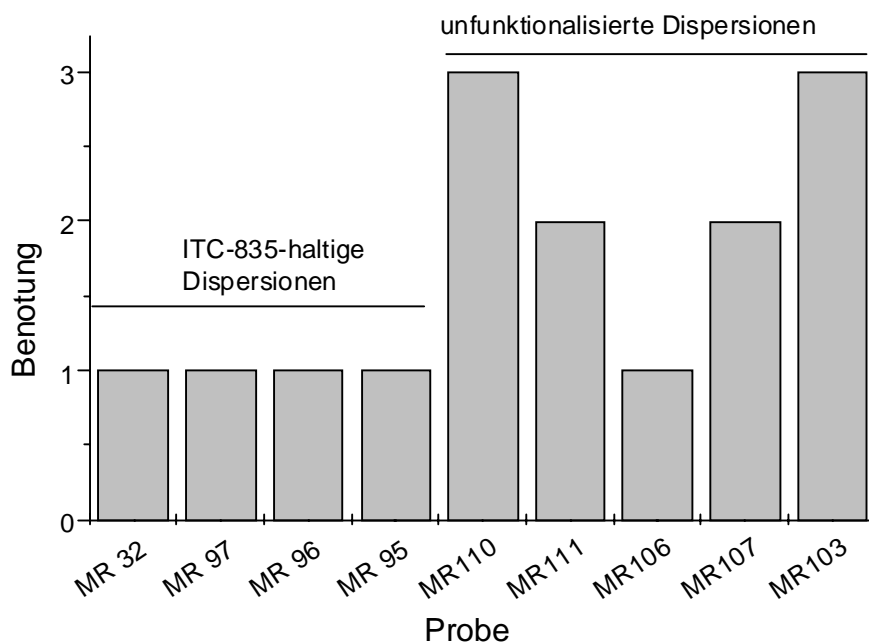


Abb. 4.9.6.1 Bewertungen von lackierten Blechen nach HCl-Test über 1000 h und 80 Tagen Freibewitterung

Der Test zeigte, daß die ITC-835 funktionalisierten Dispersionen bessere Benotungen lieferten als die unfunktionalisierten Proben. Dabei sollte berücksichtigt werden, daß im Test nur zwei Testbleche pro Dispersion bewertet wurden. Die getroffene Aussage ist als Trend zu werten.

Die gute Bewertung der Probe MR 106 kann mit dem Einfluß der Teilchengröße, wie im Kapitel 4.9.3, diskutiert erklärt werden. Zur Veranschaulichung der Ergebnisse sind in Abb. 4.9.2.2 einige Testbleche abgebildet.

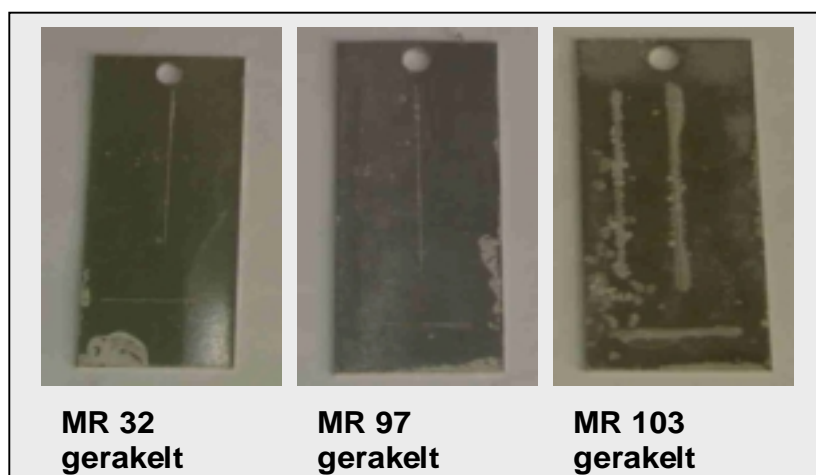


Abb. 4.9.6.2 lackierte Testbleche mit Verletzungen nach HCl-Test und anschließender Freibewitterung

### 4.9.7 ESS-Test – Einfluß des ITC-835 Anteils und eines Verdickers

Die verwendeten Dispersionen zeigten sehr niedrige Viskositäten. Dies äußerte sich darin, daß die Dispersionen sehr leicht vom Substrat abliefen. Zur Erhöhung der Applikationsviskosität wurden deshalb Verdickungsmittel zugesetzt. Dabei handelte es sich um Collacral (DI) und PU 85 (PU). Beide Verdicker sind auf Collagenbasis aufgebaut.

Im ESS-Test sollte der Einfluß des Verdickers untersucht werden. Gleichzeitig wurden Dispersionen mit unterschiedlichen ITC-835-Gehalt appliziert.

In Abb. 4.9.7.1 bis Abb. 4.9.7.8 sind die erhaltenen Ergebnisse für die maximal unterwanderte Strecke und die unterwanderten Flächen wiedergegeben.

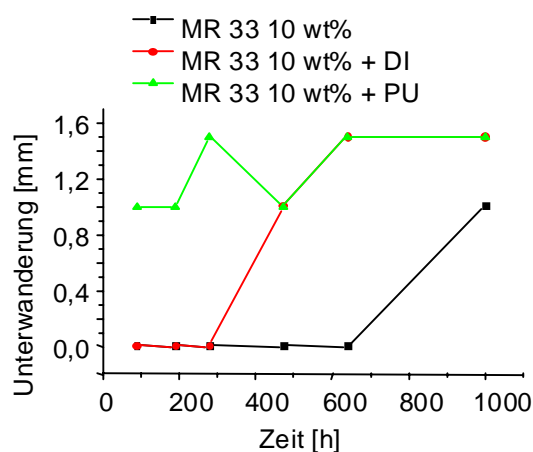


Abb. 4.9.7.1 unterwanderte Strecke für Testbleche beschichtet mit MR 33, 10 wt% ITC-835 (MS3)

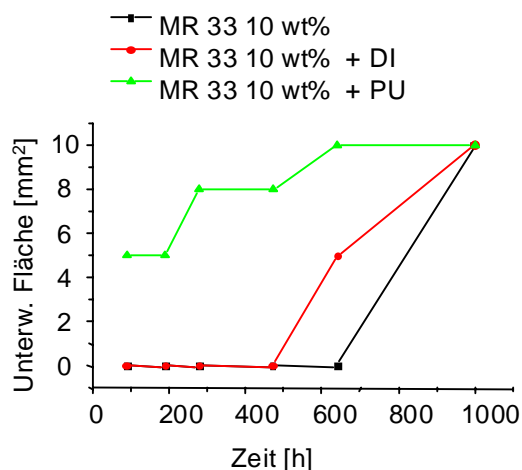


Abb. 4.9.7.2 unterwanderte Fläche für Testbleche beschichtet mit MR 33, 10 wt% ITC-835 (MS3)

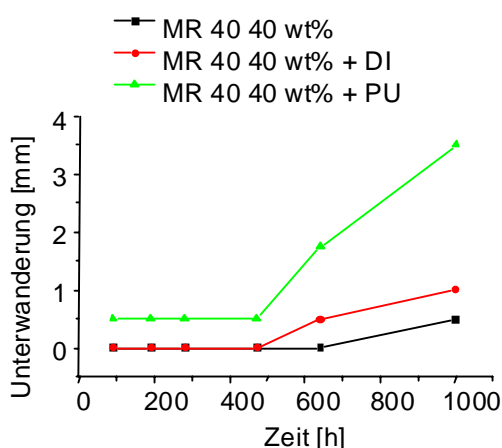


Abb. 4.9.7.3 unterwanderte Strecke für Testbleche beschichtet mit MR 40, 40 wt% ITC-835 (MS3)

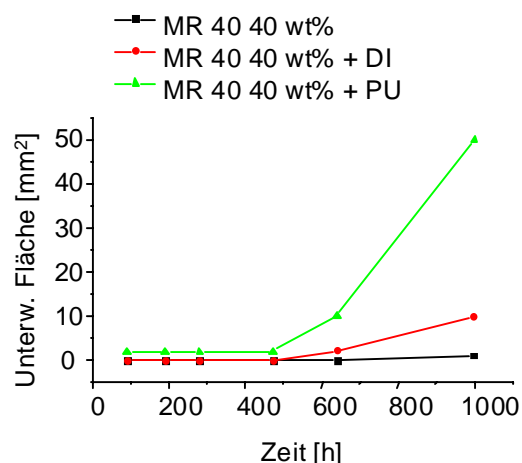


Abb. 4.9.7.4 unterwanderte Fläche für Testbleche beschichtet mit MR 40, 40 wt% ITC-835 (MS3)

## ESS-Test – ITC-835 Gehalt

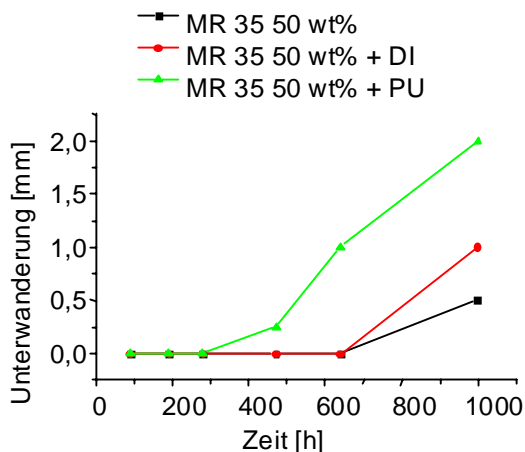


Abb. 4.9.7.5 unterwanderte Strecke für Testbleche beschichtet mit MR 35, 50 wt% ITC-835 (MS3)

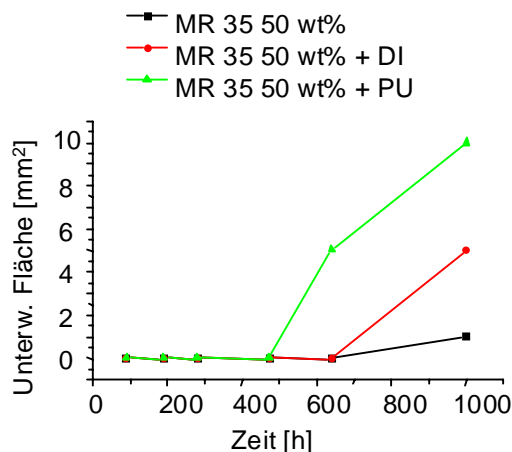


Abb. 4.9.7.6 unterwanderte Fläche für Testbleche beschichtet mit MR 35, 50 wt% ITC-835 (MS3)

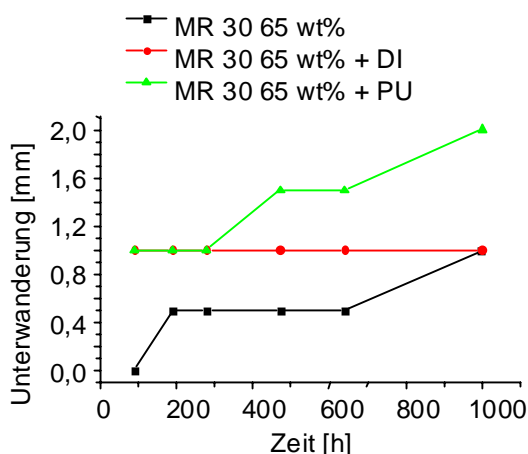


Abb. 4.9.7.7 unterwanderte Strecke für Testbleche beschichtet mit MR 30, 65 wt% ITC-835 (MS3)

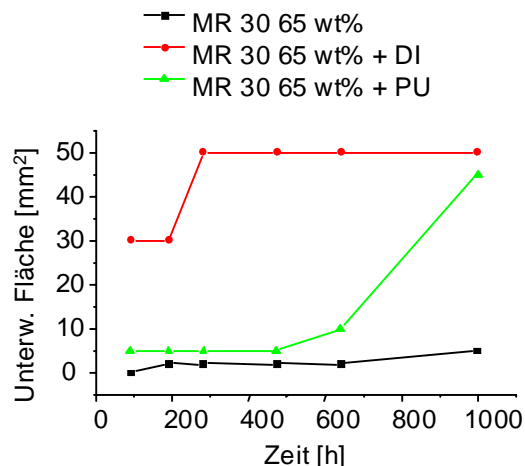


Abb. 4.9.7.8 unterwanderte Fläche für Testbleche beschichtet mit MR 30, 65 wt% ITC-835 (MS3)

Der Test zeigt, daß bei den meisten Proben erst nach ca. 600-700 h Auslagerungszeit die Unterwanderungen stärker zunehmen.

Der Zusatz eines Verdickers verschlechtert den Unterwanderungsschutz. Die mit PU 85 versetzten Proben schneiden generell etwas schlechter ab.

Das Collagen kann unter der Einwirkung von Feuchtigkeit quellen. Dies führt zu Enthaltungen, womit der schlechtere Unterwanderungsschutz erklärt werden kann.

Außerdem ist anzunehmen, daß sich der Verdicker um die Teilchen legt. Dadurch wird die Wechselwirkung der Phosphatgruppen mit der Aluminiumoberfläche eingeschränkt.

Dies konnte durch Zumischung von Polyvinylalkohol (PVA II) gezeigt werden. In Abb. 4.9.7.9 sind verschiedene Mischungen auf AlMg1-Plättchen nach der Trocknung dargestellt.

## ESS-Test – ITC-835 Gehalt

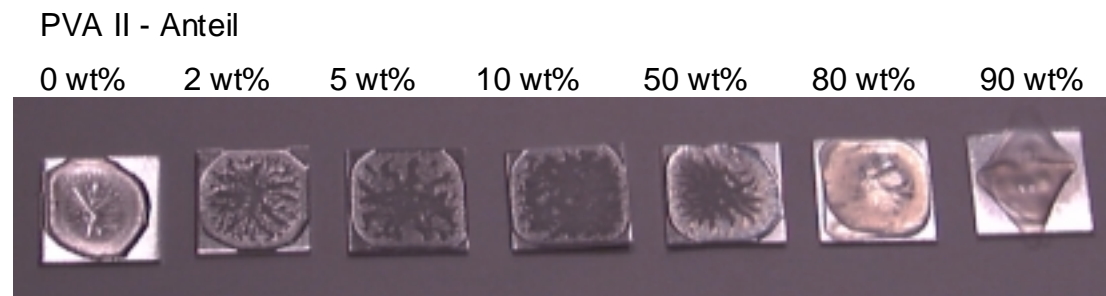


Abb. 4.9.7.9 verschiedene Mischungen von PVA II und Dispersion MR 30 nach dem Trocknen auf AlMg1-Blechen

Es wird deutlich, daß sich der gebildete Film bei Zusätzen von ca. 80 wt% PVA II vom Untergrund ablöst. Offensichtlich sind zu wenig Dispersionsteilchen vorhanden, um für eine ausreichende Wechselwirkung mit dem Untergrund zu sorgen

### 4.9.8 ESS-Test - Einfluß der Funktionalisierung

Im ESS-Test nach DIN 50021 wurde der Einfluß der zur Funktionalisierung verwendeten Monomeren untersucht. So wurden mit ITC-835 funktionalisierte im Vergleich mit unfunktionalisierten Partikeln untersucht.

Die Bleche wurden entsprechend der Standardvorschrift vorbehandelt und anschließend für verschiedene Zeiten in den Dispersionen ausgelagert. Nach dem Trocknen wurde in 40 µm Schichtdicke ein BASF-Standard-Isocyanatlack aufgebracht.

Als Maß für die Unterwanderung wurde die unterwanderte Fläche nach 1000 h Auslagerung in der ESS-Kammer gemessen.

Die Testbleche wurden vor der Lackierung für 0,5, 3 und 60 min in der Dispersion ausgelagert. Zusätzlich wurden berakelte Proben untersucht. Die Zusammensetzungen der verwendeten Dispersionen sind in Tabelle 4.9.8.1 wiedergegeben.

## ESS-Test - Funktionalisierung

Dispersion	MC1 BA [wt%]	MC2 St [wt%]	XLC DVB [wt%]	MS1 BA [wt%]	MS2 St [wt%]	MS3 [wt%]	d <sub>h</sub> [nm]
MR 06	50	50		33	33	33 PEMA	56
MR 07	50	50		33	33	33 PEMA 5	56
MR 09	50	50		33	33	33 HEMA	56
MR 25	50	50		33	33	33 ITC-835	57
MR 26	50	50		33	33	33 ITC-835	90
MR 32	50	50		0	0	100 ITC-835	98

Tabelle 4.9.8.1 Zusammensetzung der für den ESS-Test verwendeten Dispersionen

Die Testergebnisse nach 1000 h Auslagerung in der ESS-Prüfkammer sind in Abb. 4.9.8.1 bis Abb. 4.9.8.4 dargestellt.

Die Tests zeigen, daß die mit ITC-835 funktionalisierten Partikel besseren Schutz vor Unterwanderung bieten als die unfunktionalisierten Teilchen. Außerdem fällt auf, daß schon nach 0,5 min Adsorptionszeit eine deutliche Differenzierung zwischen funktionalisierten und unfunktionalisierten Teilchen erkennbar ist.

Für die berakelten Testbleche wird im Vergleich zu den nur durch Adsorption beschichteten Blechen kein signifikanter Unterschied beobachtet.

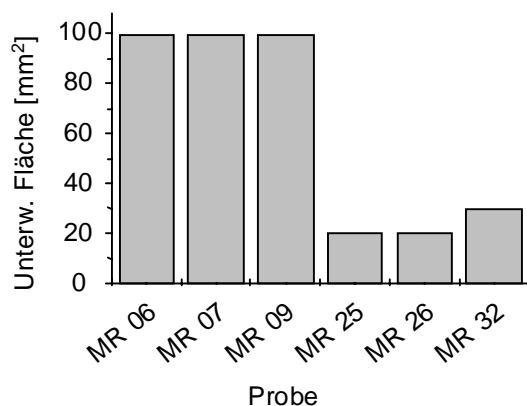


Abb. 4.9.8.1 unterwanderte Fläche im ESS-Test für Proben mit 0,5 min Adsorptionszeit

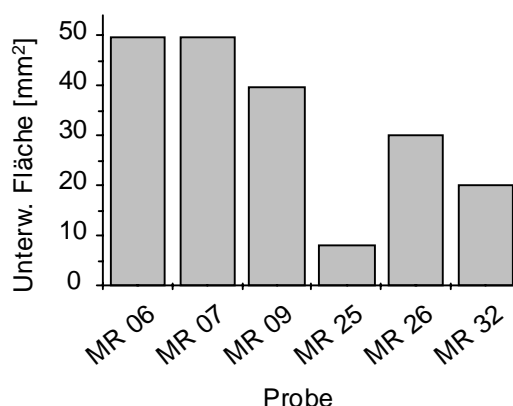


Abb. 4.9.8.2 unterwanderte Fläche im ESS-Test für Proben mit 3 min Adsorptionszeit

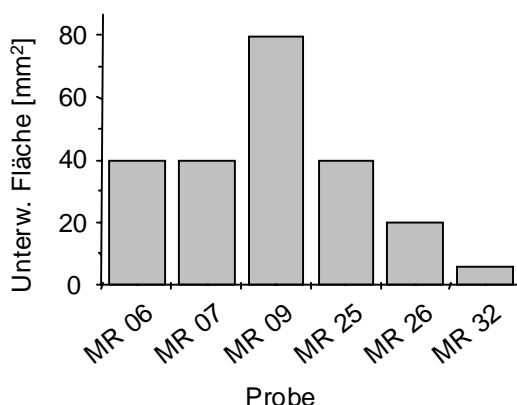


Abb. 4.9.8.3 unterwanderte Fläche im ESS-Test für Proben mit 60 min Adsorptionszeit

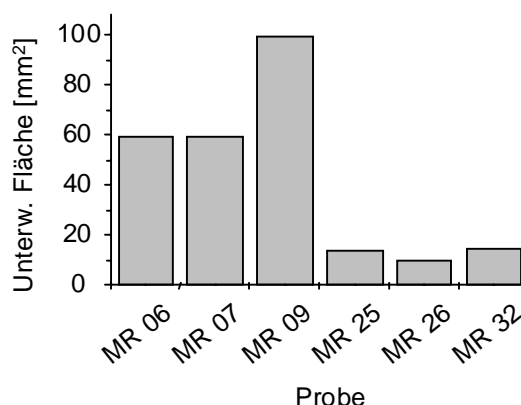


Abb. 4.9.8.4 unterwanderte Fläche im ESS-Test für aufgerakelte Proben

Der Test zeigt deutlich, daß die ITC-835-haltigen Dispersionen einen generell besseren Unterwanderungsschutz bieten.

### 4.9.9 Kelvinsondenmessungen

An ausgewählten Proben wurden Messungen mit der Kelvinsonde angestellt. Die verwendeten AlMg1-Testbleche wurden nach der Standardvorbehandlung mit den Dispersionen MR 106 und MR 96 berakelt und mit Acrylat-Klarlack beschichtet. Zum Vergleich diente ein blanko Blech.

Die Bleche wurden mit einem Ritz versehen und 48 h in 1 M NaCl-Lösung ausgelagert und anschließend für 1000 h in der KK-Testkammer bei 40°C über Wasser gelagert. Der Korrosionsangriff war entsprechend der Abb. 4.9.9.1 unterschiedlich.

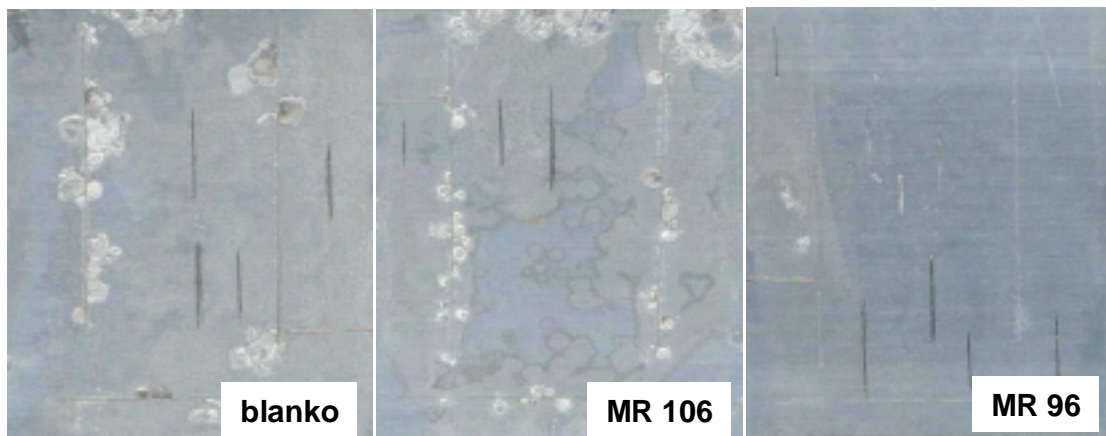


Abb. 4.9.9.1 beschichtete AlMg1-Bleche mit Unterwanderungserscheinungen nach 48 h Aktivierung in 1 M NaCl-Lösung und 500 h Konstant-Klima-Kammer bei 40 °C über Wasser gelagert

An diesen Blechen wurden erneut Verletzungen angebracht. Die Proben wurden bei 40°C in der Testkammer des Kelvinschwingers ausgelagert und der Potentialverlauf links und rechts vom Ritz gemessen. Die Ergebnisse der Messung sind in den Abb. 4.9.9.2 bis Abb. 4.9.9.4 dargestellt.

Auf der linken Seite sind jeweils die topographischen Abbildungen und auf der rechten Seite die gemessenen Potentiale am Ritz wiedergegeben. Dabei bedeuten entsprechend der Farbskala Verfärbungen von violett nach blau negativere Potentiale.

Für die blanko Probe in Abb. 4.9.9.2 wird der topographische Ritz im Potential nur sehr schwach abgebildet. Dies weist auf eine breite Unterwanderung der Lackschicht

## Kelvinsondenmessungen

hin. Es wird fast kein Unterschied zwischen der ungeschützten Stelle im Ritz und unter der Lackschicht gefunden.

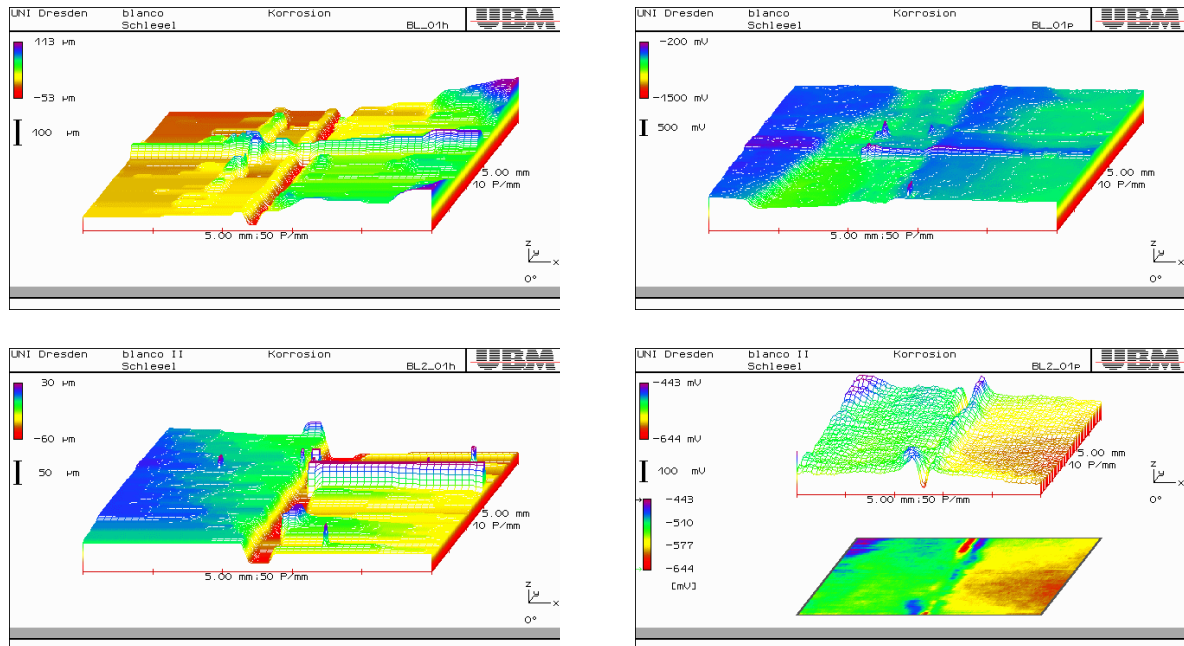


Abb. 4.9.9.2 Topographie (li) und Potentialabbildung (re) der blanko AlMg1-Probe am Ritz in der Lackschicht

Für die mit der Dispersion MR 106 berakelte Probe wird entsprechend Abb. 4.9.9.3 die topographische Abbildung des Ritzes im Potentialverlauf etwas besser sichtbar.

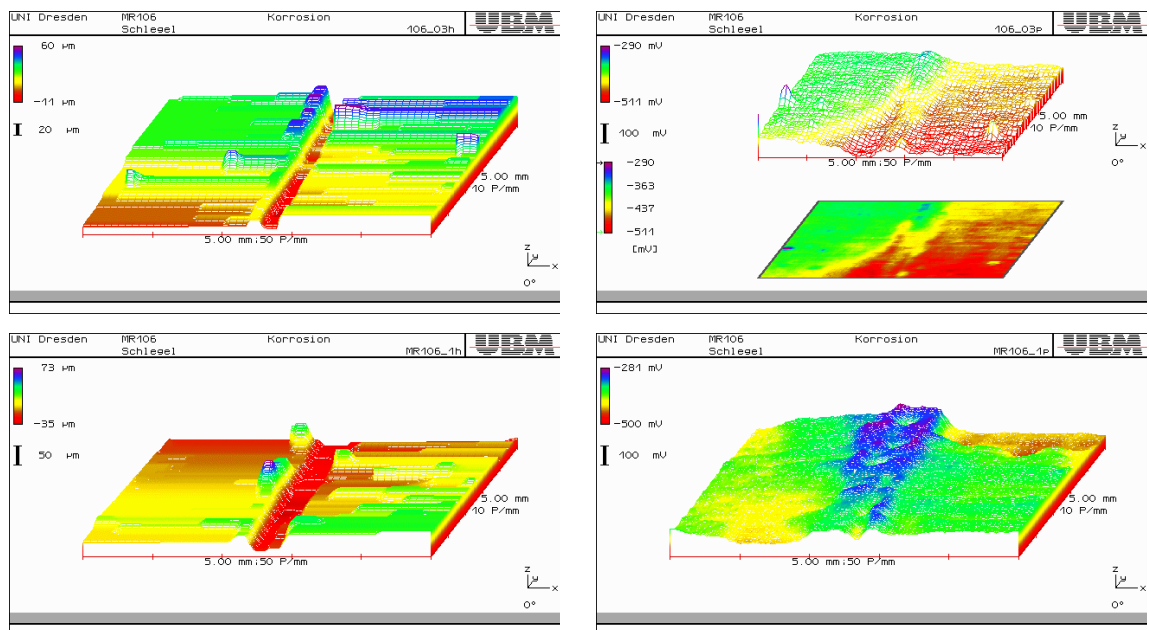


Abb. 4.9.9.3 Topographie (li) und Potentialabbildung (re) des mit MR 106 berakelten AlMg1-Blech am Ritz in der Lackschicht

## Kelvinsondenmessungen

Bei dieser Probe kann zwischen Korrosionsprodukten im freiliegenden Ritz und unter der Lackschicht unterschieden werden. Die Unterwanderung links und rechts vom Ritz ist jedoch noch deutlich erkennbar.

Die besten Ergebnisse lieferte das Blech mit der Dispersion MR 96.

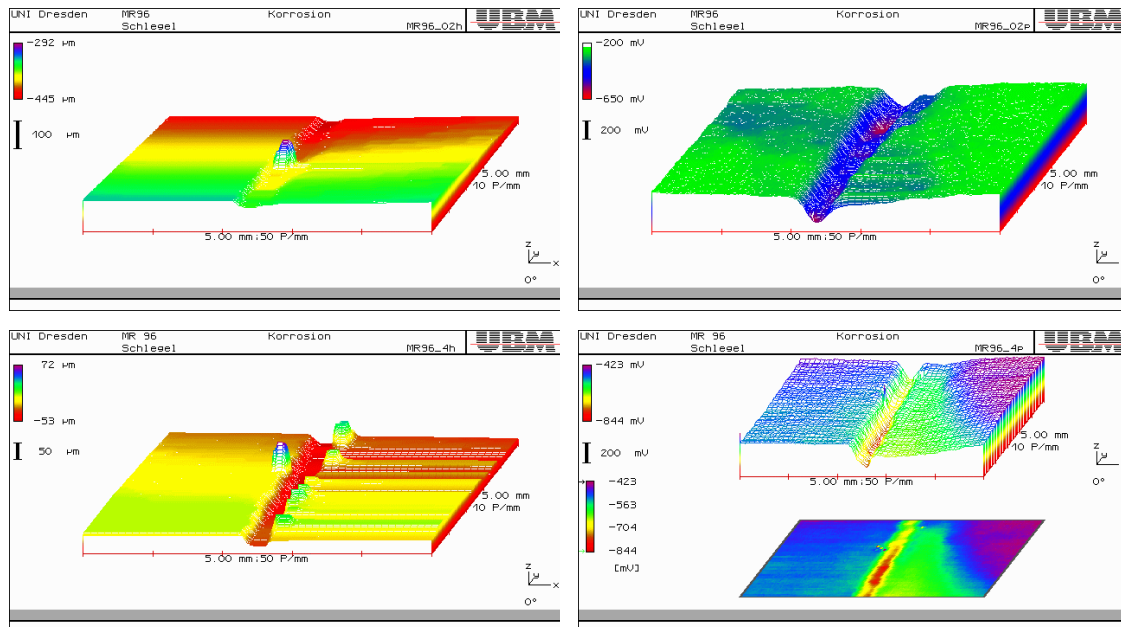


Abb. 4.9.9.4 Topographie (li) und Potentialabbildung (re) des mit MR 106 berakelten AlMg1-Blech am Ritz in der Lackschicht

Aus Abb. 4.9.9.4 geht eindeutig hervor, daß das topographische Bild auch im Potentialverlauf gefunden wird. Die Unterscheidung zwischen ungeschützter Stelle am Ritz und unter Lack läßt sich sehr gut nachweisen. Die Unterwanderung der Lackschicht hinsichtlich des Potentialverlaufes ist nur sehr gering.

Damit ist gezeigt, daß durch Verwendung der Dispersion MR 96, welche mit ITC-835 funktionalisiert wurde, eine deutlich geringere Unterwanderung der Lackschicht erreicht wird. Da die Partikel der Dispersion MR 106 hinsichtlich der Größe vergleichbar ist, kann geschlußfolgert werden, daß sich in diesem Test nur die Funktionalisierung und nicht die Teilchengröße positiv auf das Korrosionsschutzverhalten auswirkt.



### 4.10 Klebversuche

#### 4.10.1 Klebversuche mit Klebstoffen – System I

In Klebversuchen sollte untersucht werden, ob sich die Beschichtung mit Dispersionsteilchen günstig auf die Beständigkeit von Aluminium-Klebungen auswirkt. Die Klebungen wurden entsprechend Kapitel 5.15 hergestellt und belastet. Zunächst wurden AlMg3-Bleche mit Dispersionen unterschiedlichen ITC-835 Gehaltes berakelt und anschließend mit einem Heiß- bzw. einen Kaltklebstoff geklebt. In Abb. 4.10.1.1 sind die maximalen Zugscherfestigkeiten der Klebungen gegenübergestellt.

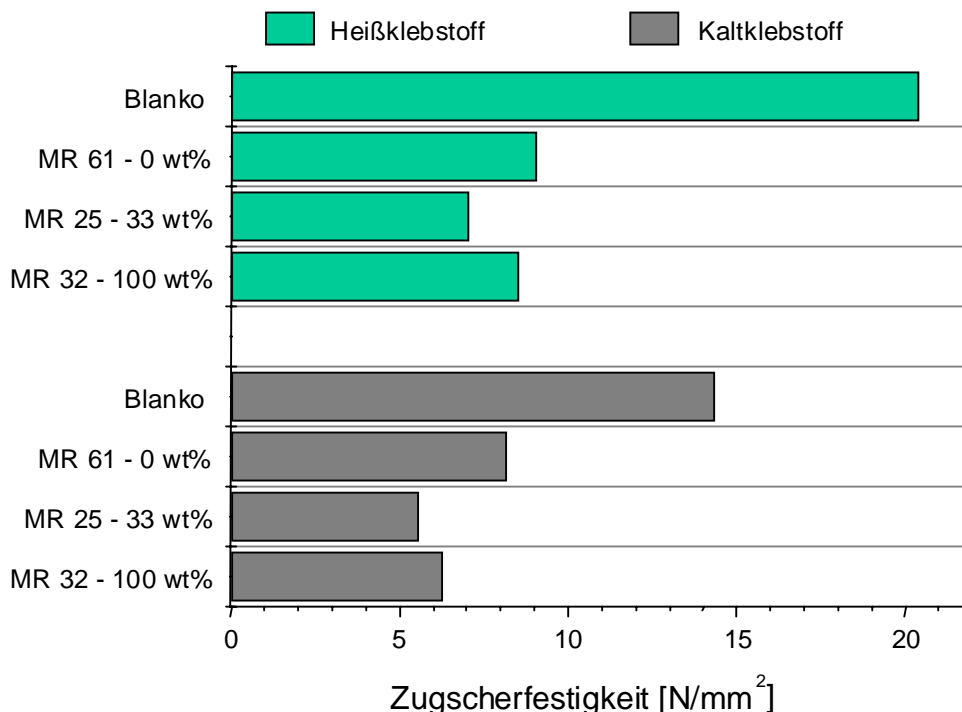


Abb. 4.10.1.1 Zugscherfestigkeiten [N/mm<sup>2</sup>] berakelter AlMg3-Bleche nach Klebung mit Heißklebstoff (CIBA XW 1185) bzw. Kaltklebstoff (DELO AUTOMIX 1895-1) und Belastung der Klebverbindung

Der Test zeigt, daß durch das Aufrakeln der Dispersionen die Haftfestigkeit der Klebungen nicht verbessert wird. Die unbeschichteten Blanko-Proben besitzen für beide Klebstofftypen die höheren Zugscherfestigkeiten. Es wird kaum ein Unterschied von mit ITC-835 funktionalisierten zu unfunktionalisierten Teilchen beobachtet.

Für die mit Dispersionen beschichteten Bleche werden für beide Klebstofftypen adhäsive Bruchstellen entsprechend Abb. 4.10.1.2 und Abb. 4.10.1.3 erhalten.

## Klebetest – System I

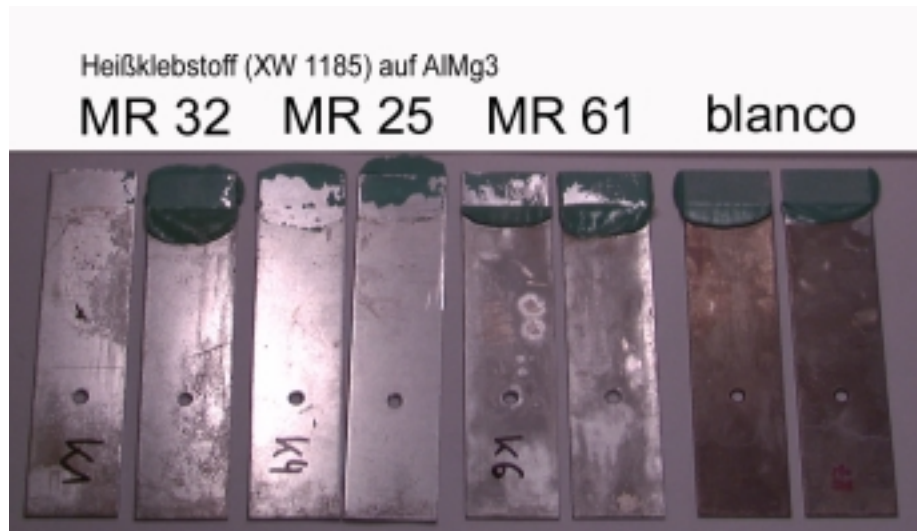


Abb. 4.10.1.2 Klebungen mit Heißklebstoff auf AlMg3-Bleichen nach Zugversuch

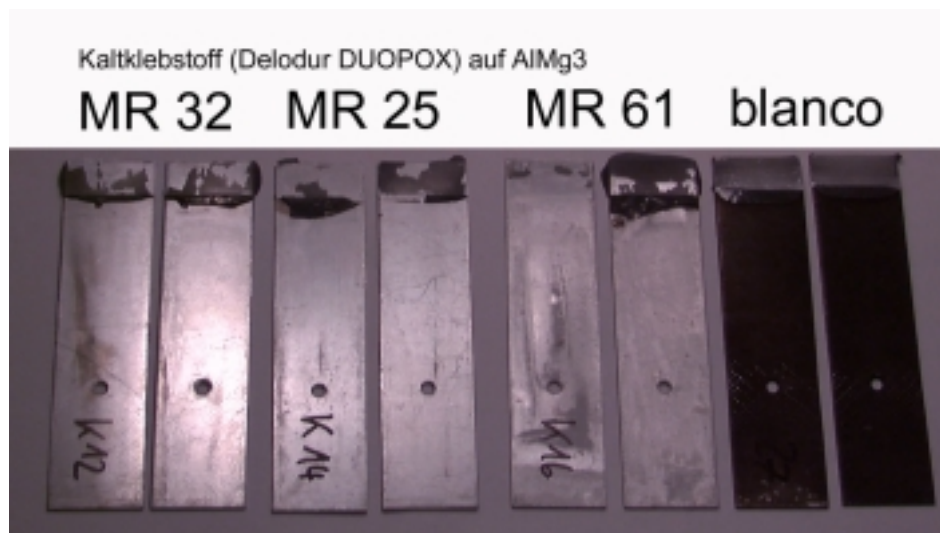


Abb. 4.10.1.3 Klebungen mit Kaltklebstoff auf AlMg3-Bleichen nach Zugversuch

Die Blanko-Bleche wiesen dagegen durchweg kohäsive Brüche auf. Aus Abb. 4.10.1.2 und Abb. 4.10.1.3 ist ersichtlich, daß die Blanko-Bleche schwarz angelaufen sind. Dagegen erscheinen die mit den Dispersionen beschichteten Metalloberflächen noch blank. Dies unterstreicht die korrosionsschützende Wirkung der Dispersionen. Für die aufgerakelten Proben liegt es nahe, daß der adhäsive Bruch dadurch bedingt ist, daß die Klebung in der aufgerakelten Kugelschicht reißt. Die Klebstoffoberfläche mit der Dispersion MR 32 wurde nach dem Riß im REM untersucht. In Abb. 4.10.1.4 sind auf dem Klebstoff deutlich kugelförmige Teilchen sichtbar. Dies weist darauf hin, daß der Bruch der Klebung unmittelbar in der Kugelschicht erfolgt.

## Klebetest – System I

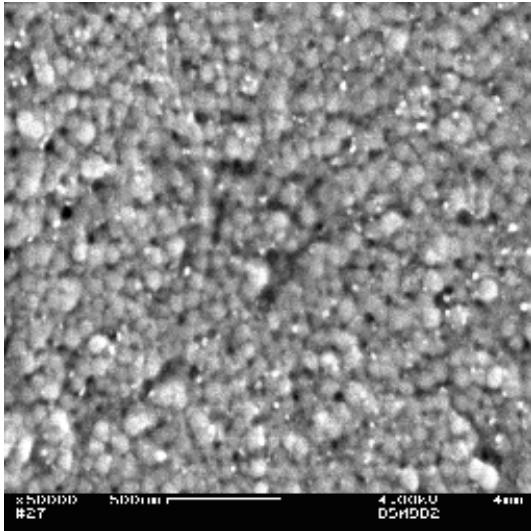


Abb. 4.10.1.4 Klebstoffoberfläche nach adhäsivem Bruch, Dispersion MR 32, Heißklebstoff (XW 1185)

Das Aufrakeln der Dispersion vor der eigentlichen Klebung erbrachte keine Verbesserung der Zugscherfestigkeiten. Aus diesem Grund wurden für weitere Beschichtungen die zu beschichtenden Bleche in den Dispersionen ausgelagert und anschließend mit Wasser abgespült. Dadurch sollte die Oberfläche nur sehr dünn mit Polymerpartikeln bedeckt sein.

So wurden Klebversuche an Aluminiumteilen bei verschiedenen Auslagerungszeiten in Dispersionen mit unterschiedlichen ITC-835 Gehalten angestellt. Die Klebflächen waren bei den Klebungen vergleichbar, so daß in Abb. 4.10.1.5 die maximalen Zugkräfte dieser Proben gegenübergestellt sind.

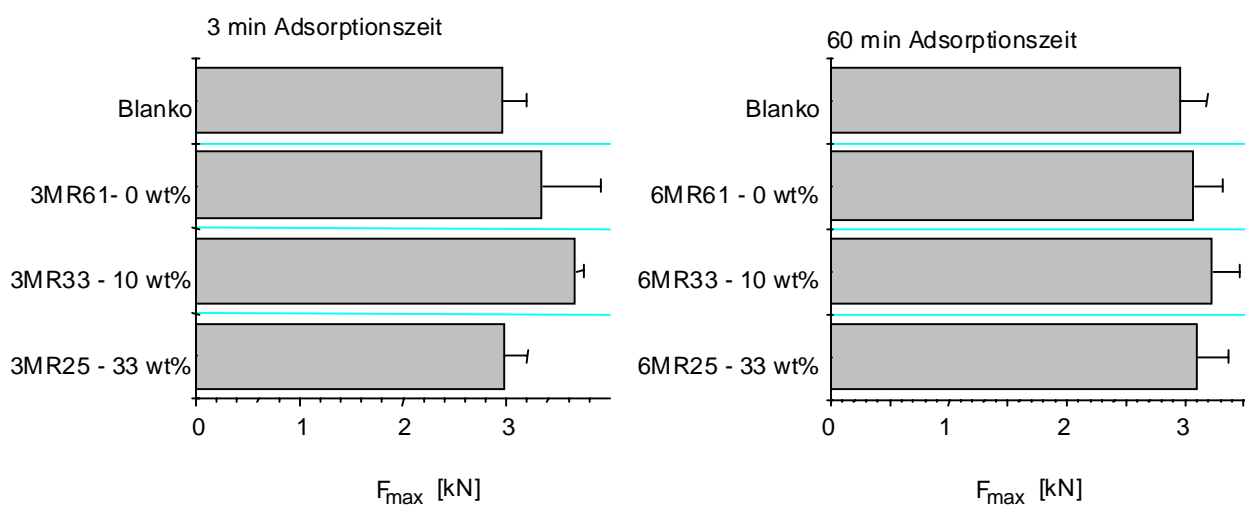


Abb. 4.10.1.5 Maximale Zugkräfte an Klebverbindungen (Heißklebstoff XW 1185) nach verschiedenen Adsorptionszeiten in den Dispersionen MR 61, MR 33 und MR 25

## Klebetest – System I

Es zeigte sich, daß keine signifikanten Unterschiede der maximalen Zugkräfte zwischen 3 und 60 min Auslagerung in den Dispersionen gefunden werden. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Blanko- und den in den Dispersionen ausgelagerten Proben wird nicht beobachtet.

Die Belastung der Klebung, durch Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen und Klimaten, hat Einfluß auf die erreichbaren Zugscherfestigkeiten.

In Abb. 4.10.1.6 sind die maximalen Zugkräfte von un- und belasteten Klebverbindungen (Heißklebstoff XW 1185, AlMg3) gegenübergestellt.

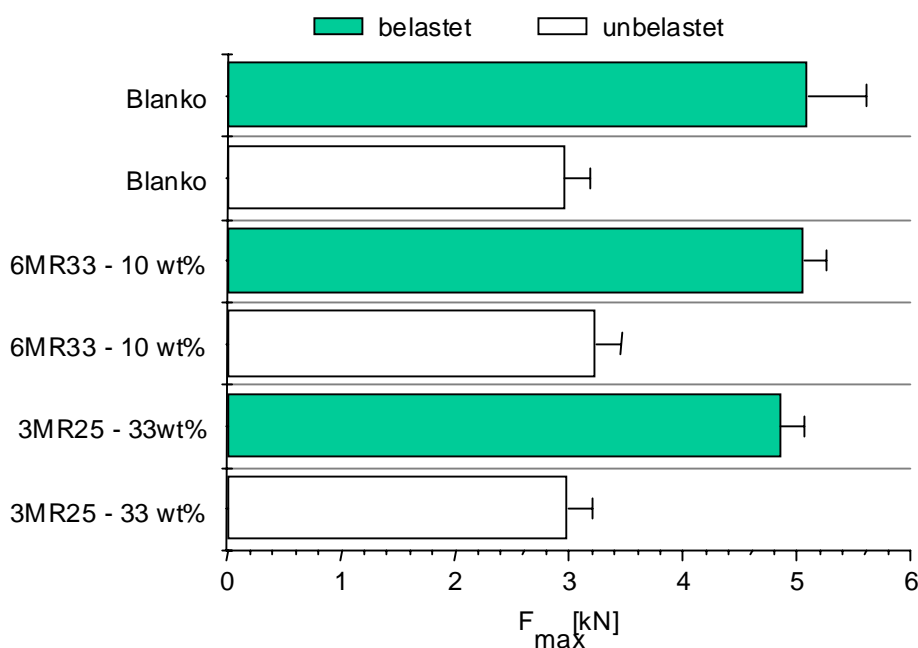


Abb. 4.10.1.6 Maximale Zugscherfestigkeiten von Klebverbindungen vor und nach Belastung von Blanko-Blechen und an mit Dispersionen beschichteten Blechen

Generell weisen die belasteten Proben höhere Festigkeiten auf. Wahrscheinlich härtet der Klebstoff während der Auslagerung in heißem Wasser weiter aus bzw. versprödet etwas. Ein Unterschied von blanko zu beschichteten Proben wird nicht beobachtet.

In einem weiteren Klebversuche an AlCuMg2-Blechen wurde die Wirkung des ITC-835 Anteils im Teilchen getestet. Nach 10 Minuten Adsorptionszeit in den Dispersionen MR 32 (100 wt% ITC-835, 100 nm) und MR 97 (33 wt% ITC-835, 160 nm) wird gegenüber den Blanko-Blechen entsprechend Abb. 4.10.1.7 keine signifikante Verbesserung der Zugscherfestigkeit erreicht.

## Klebetest – System II

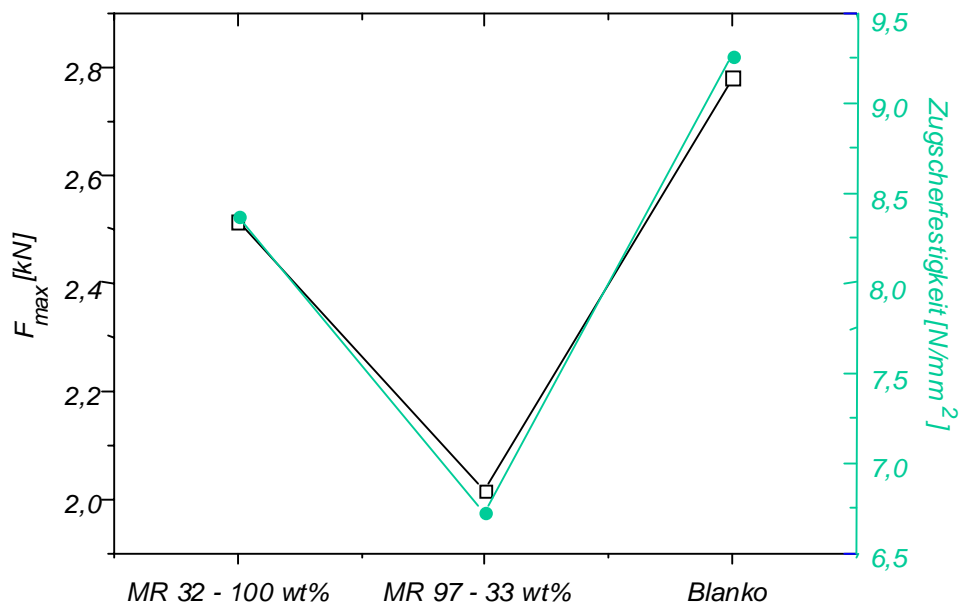


Abb. 4.10.1.7 Vergleich der maximalen Kräfte und der Zugscherfestigkeit an Klebverbindungen nach 10 min Adsorptionszeit der Dispersionen MR 32 und MR 97

Die Klebversuche zeigten, daß die Beschichtung mit Dispersionsteilchen keine Verbesserung des Haftverbundes zwischen Aluminiumsubstrat und Klebstoff bringt.

### 4.10.2 Klebversuche mit Klebstoffen – System II

In den bisher angestellten Versuchen wurden relativ harte Klebstoffe verwendet. Für weitere Tests kamen zwei elastische Klebstoffe zum Einsatz.

Die Substrate AlMgSi1-Legierung, Al-eloxiert, Stahl verzinkt und Stahl gebeizt/geölt wurden zunächst gereinigt (Kapitel 5.15 ) und nachher mit verschiedenen Substanzen beschichtet. Danach wurden die Kleber Sikaflex-221 (niedermodulig) und Sikaflex-252 (hochmoduligen) entsprechend Kapitel 5.15 aufgebracht.

Die Haftungseigenschaften der Klebungen mit Dispersionen wurden im Vergleich mit niedermolekularen Phosphonsäuren, einem Standard-Primer und den Blanko-Substraten untersucht. In der Tabelle 4.10.2.1 sind die verwendeten Substanzen zusammengestellt. Die Applikation der Substanzen, Belastung der Klebung und die Bewertung der Klebungen erfolgte entsprechend Kapitel 5.15.

## Klebstest – System II

Substanz	Abkürzung
1,12-Dodecandiphosphorsäure	DODPHS
Ethylaminododecanphosphorsäure	EADPHS
12-Hydroxydodecanphosphorsäureester	HYDPS
Ethylaminododecanphosphonsäure	EADPNS
1,12-Dodecandiphosphonsäure	DODPNS
Xylylendiphosphonsäure	XPHS
MR 32, Teilchen 98 nm, 100% Phosphat	MR 32
MR 97, Teilchen 157 nm, 33% Phosphat	MR 97
MR 37, Teilchen 120 nm, 33% Carboxylgruppen	MR 37
MR 10, Teilchen 90 nm, 33% Hydroxygruppen	MR 10

Tabelle 4.10.2.1 Substanzen für Klebversuche

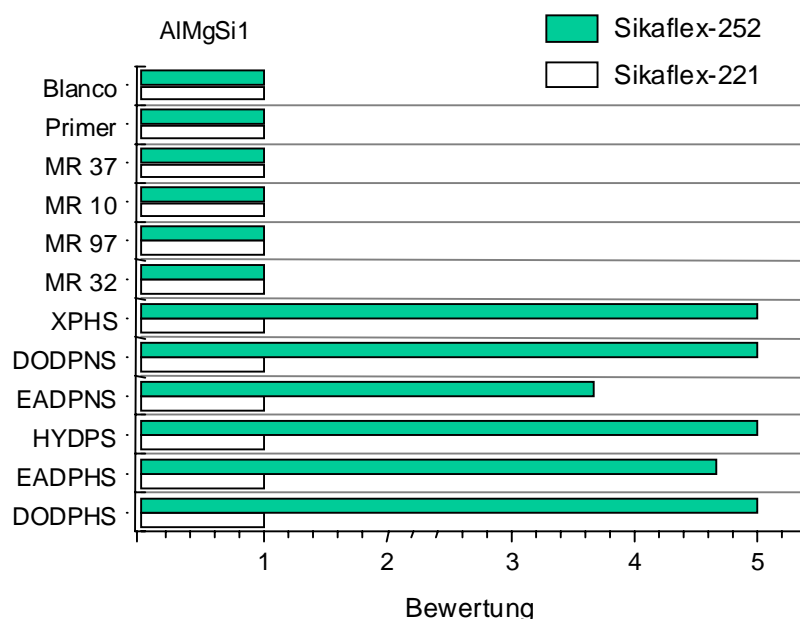


Abb. 4.10.2.1 Bewertung der Klebstests an AlMgSi1-Legierung für Sikaflex-252 und Sikaflex-221

Die Ergebnisse des Klebtestes nach Belastung der Klebung sind für die AlMgSi1-Legierung in Abb. 4.10.2.1 dargestellt. Es wird deutlich, daß die niedermolekularen Haftvermittler bei Verwendung des Klebers Sikaflex-252 durchweg schlecht abschneiden.

Dagegen zeigen die mit Dispersionen vorbehandelten Proben bei beiden Klebstofftypen durchweg Bewertungen mit 1. Die Blanko-Bleche ohne Vorbehandlung und Primer schneiden jedoch nicht schlechter ab.

Für eloxierte Aluminiumsubstrate werden Bewertungen entsprechend Abb. 4.10.2.2 vergeben. Die Klebungen mit Sikaflex-252 liefern generell etwas schlechtere

## Klebstest – System II

Bewertungen. Mit diesem Klebstoff liefert die Vorbeschichtung mit der Dispersion MR 32 bessere Bewertungen als bei der mit MR 97 behandelten Probe.

Die mit Sikaflex-221 beschichteten Proben liefern außer für die Vorbehandlung mit EADPHS und DODPHS gute Ergebnisse.

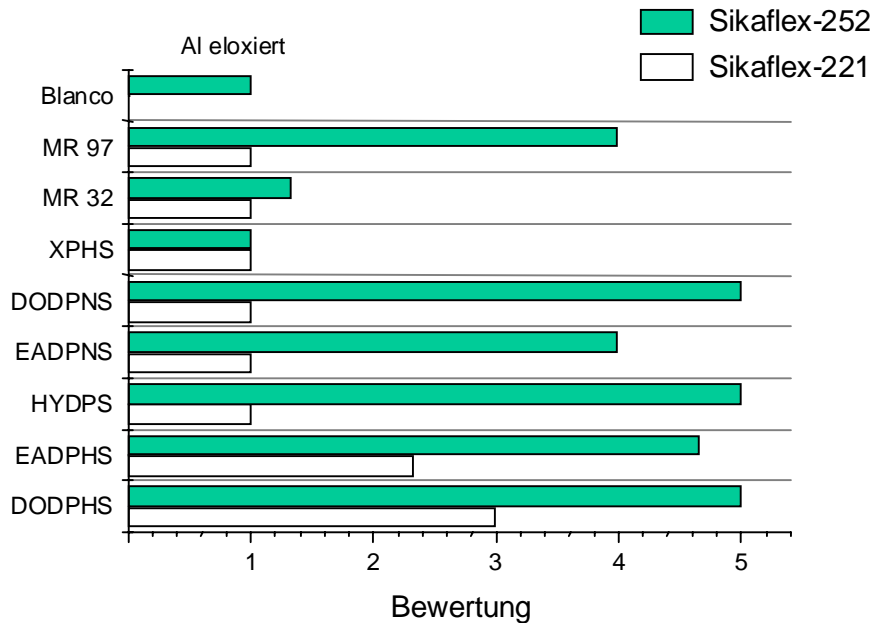


Abb. 4.10.2.2 Bewertung der Klebstests an eloxiertem Aluminium für Sikaflex-252 und Sikaflex-221

Neben den Aluminiumsubstraten waren aus praktischen Gründen Stahlsubstrate relevant. Besonders verzinkter Stahl, der eine relativ hohe Oberflächenrauigkeit aufweisen sollte, ist für Klebverbindungen interessant.

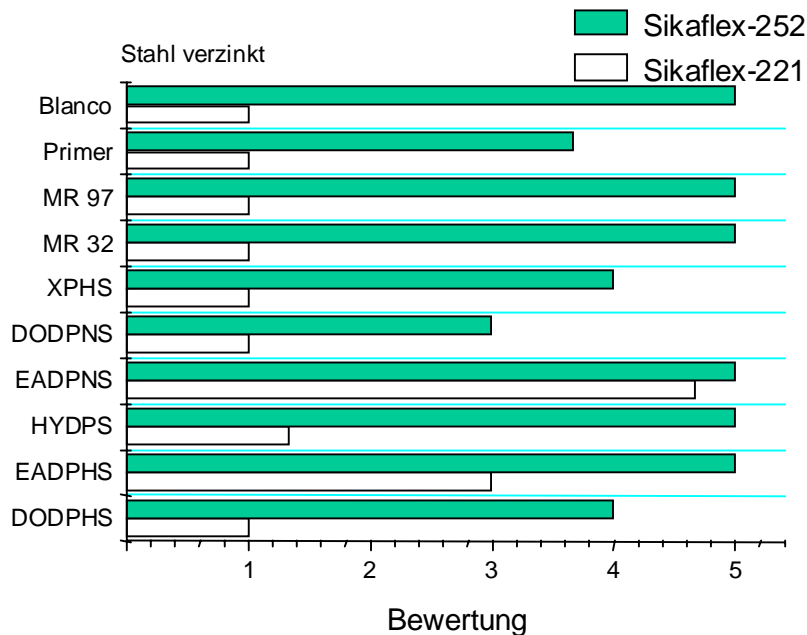


Abb. 4.10.2.3 Bewertung der Klebstests an verzinktem Stahl für Sikaflex-252 und Sikaflex-221

## Klebstest – System II

Die Bewertungen der Klebungen für verzinkte Stahlbleche sind in Abb. 4.10.2.3 dargestellt. Das Klebstoffsystem Sikaflex-252 schneidet generell schlechter ab. Dies trifft auch für die Blanko- und die mit Primer vorbehandelte Probe zu.

Bei den Proben mit Sikaflex-252 schneiden die mit einer Aminogruppe funktionalisierten aliphatischen Verbindungen schlechter ab. Die Dispersionsvorbehandlung liefert zumindest der Blanko- und Primer-Probe vergleichbare Ergebnisse.

Um der Applikation unter praxisnahen Bedingungen gerecht zu werden, wurden außerdem noch gebeizte und geölte Stahlsubstrate untersucht. Die getesteten Klebverbindungen zeigten die schlechtesten Ergebnisse.

In Abb. 4.10.2.4 sind die Ergebnisse für Sikaflex-252 durchweg schlechter als bei der mit Primer vorbehandelten Probe. Nur DODPHS kommt an die Haftung des Primersystems unter Verwendung des Klebers Sikaflex-221 heran. Die verwendeten Dispersionen zeigten keine positiven Effekte.

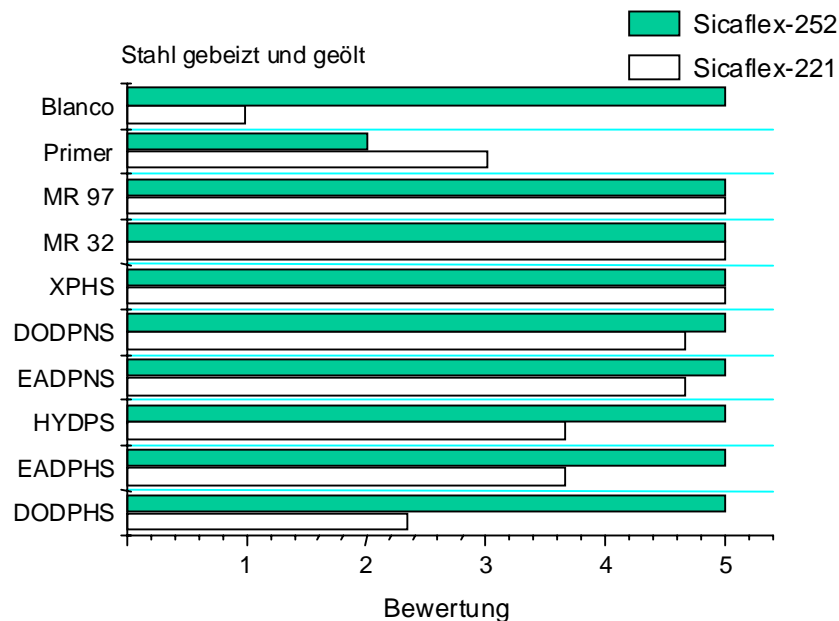


Abb. 4.10.2.4 Bewertung der Klebstests an gebeizten und geölte Stahlblechen für Sikaflex-252 und Sikaflex-221

Bei den untersuchten Substanzen werden unterschiedliche Einflüsse auf das Haftvermögen gefunden. Generell schneiden die Klebverbindungen mit dem hochmoduligen Klebstoff schlechter ab.

Die besten Ergebnisse werden für AlMgSi1 und Al eloxiert mit dem Kleber Sikaflex-221 erzielt. In Abb. 4.10.2.5 sind die mit der Dispersion MR 96 beschichteten Testbleche nach dem Abziehen der Klebstoffraupen dargestellt.



## Klebstest – System II

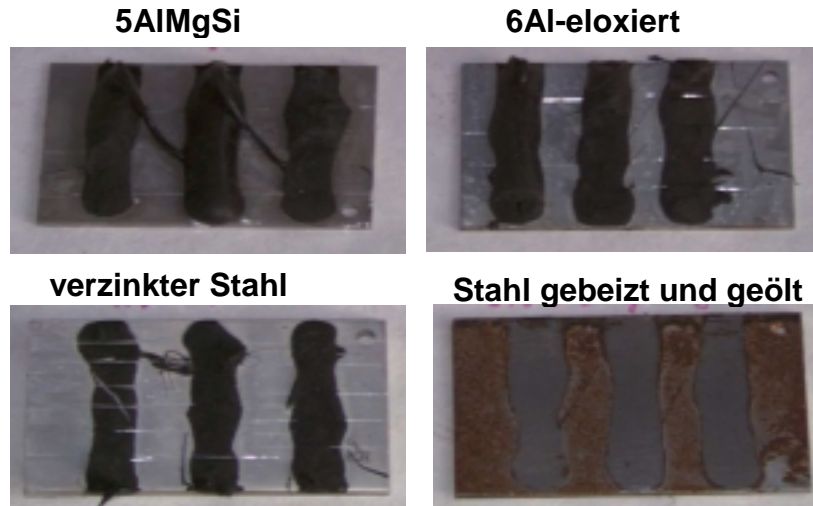


Abb. 4.10.2.5 Testbleche nach dem Abziehen der Klebstoffraupen, Bleche beschichtet mit der Dispersion MR 96, Klebstoff Sicaflex-221

Die schlechtesten Ergebnisse lieferte das gebeizte und geölte Stahlblech. Auf diesem Substrat schneiden alle Proben schlechter als die mit Primer versehenen Substrate ab. Nur an einer mit der Dispersion MR 32 beschichteten Probe, geklebt mit Sicaflex-252, konnten punktförmige Stellen beobachtet werden, an denen der Klebstoff fester haftete. In Abb. 4.10.2.6 ist dieses Testblech abgebildet.

### 7Stahl gebeizt und geölt

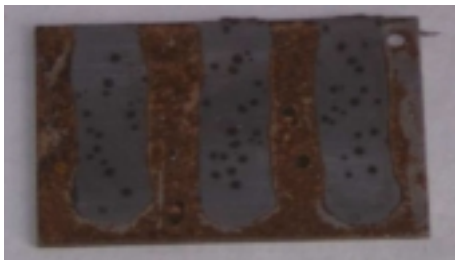


Abb. 4.10.2.6 Testblech nach dem Abziehen der Klebstoffraupen, Blech beschichtet mit der Dispersion MR 32, Klebstoff Sicaflex-252

Für die verzinkten Stahlbleche scheinen die verwendeten Dispersionen und die Diphosphonsäure geeignet.

## 4.11 Funktionalisierte Partikel in Netzwerken

### 4.11.1 Funktionalisierte Partikel in Netzwerken

Die mit ITC-835 funktionalisierten Partikel ließen erwarten, daß diese pH-Wertabhängig quellen. Die Titration des Monomeren ITC-835 mit NaOH zeigt deutlich die zwei Protonierungsstufen entsprechend Abb. 4.11.1.1.

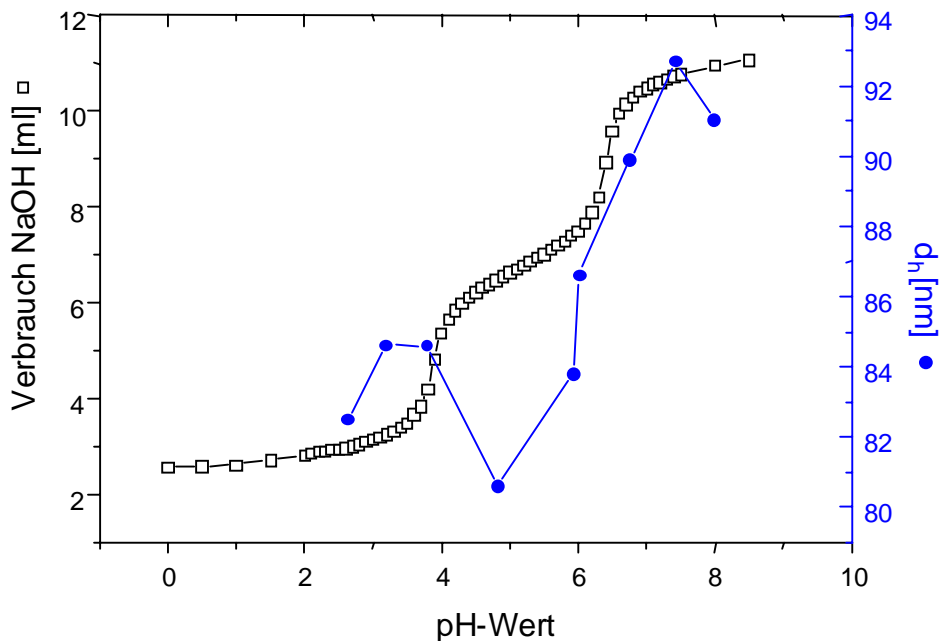


Abb. 4.11.1.1 Titration von ITC-835 und Teilchengröße der Dispersion MR 32 bei verschiedenen pH-Werten

In Abb. 4.11.1.2 ist außerdem der mittels dynamischer Lichtstreuung gemessene hydrodynamische Radius der Dispersion MR 32 bei verschiedenen pH-Werten dargestellt. Für höhere pH-Werte werden etwas größere mittlere Teilchendurchmesser gefunden.

Die Teilchen sollten in eine wasserquellbare Matrix eingebunden werden. Dafür wurde Polyvinylalkohol (PVA) ausgewählt, da sich das Polymer leicht über Gefrier- und Tautzyklen in wäßriger Phase vernetzen läßt. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß die Dispersion einfach mit einer PVA-Lösung gemischt wird und anschließend das Gemisch einem Temperaturwechselregime ausgesetzt wird ohne, daß sich die Lösungen entmischen.

Das PVA-Kryogel weist im trockenen Zustand die in Abb. 4.11.1.2 wiedergegeben Struktur auf.

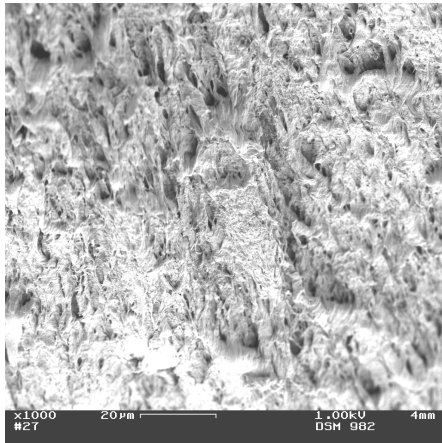


Abb. 4.11.1.2 REM-Aufnahme eines trockenen PVA-Kryogels

Es lassen sich deutlich kleine Löcher und Poren erkennen. Diese sind größer als die Teilchendurchmesser. Mit der Zumischung der Dispersion sollte eine Störung des Netzwerkes und damit die Bildung weiterer poröser Strukturen erreicht werden. Dadurch wurde eine Verbesserung des Quellverhaltens erwartet.

In Abb. 4.11.1.3 sind die Quellungsgrade bei verschiedenen pH-Werten für ein Kryogel mit 15 wt% Zumischung der Dispersion MR 25 dargestellt.

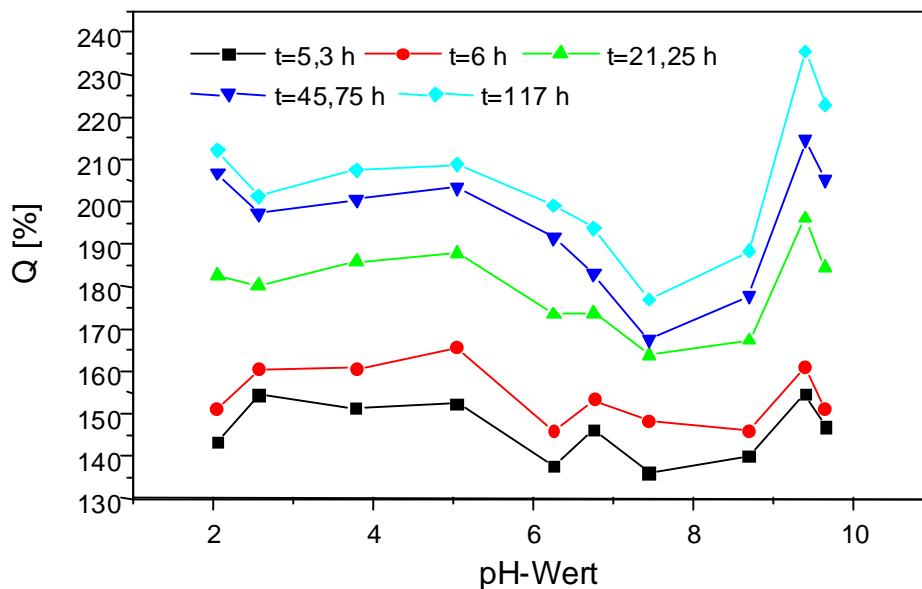


Abb. 4.11.1.3 Quellungsgrade bei verschiedenen pH-Werten und Zeiten für ein Kryogel mit 15 wt% Zumischung der Dispersion MR 25

Der Gleichgewichtsquellungsgrad wird nach ca. 120 h erreicht. Für eine gleich große Probe eines Kryogels ohne Dispersionszusatz liegt die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichtsquellungsgrades ebenfalls bei 120 h. Der Dispersionszusatz bewirkt

demnach keine schnellere Quellung. Im pH-Bereich von 7 bis 9 wird ein niedrigerer Quellungsgrad gegenüber höheren und niedrigeren pH-Werten gefunden. Der erwartete Unterschied im Quellungsgrad von niedrigen und hohen pH-Werten konnte nicht beobachtet werden.

In Abb. 4.11.1.4 sind die Gleichgewichtsquellungsgrade für ein Kryogel nur aus PVA II und mit Zumischung einer un- und funktionalisierten Dispersion dargestellt.

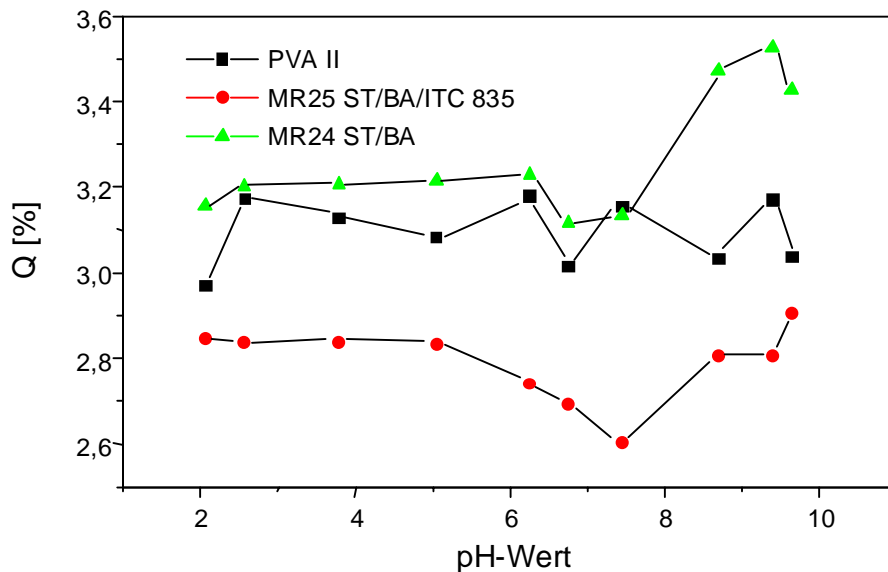


Abb. 4.11.1.4 Gleichgewichtsquellungsgrade von PVA-Kryogelen bei verschiedenen pH-Werten

Es wird deutlich, daß das reine PVA-Kryogel keine pH-Wertabhängige Quellung zeigt. Der Unterschied der Probe mit funktionalisierter und unfunktionalisierter Probe ist nicht sehr groß. Ein signifikanter Einfluß auf das Quellungsverhalten der Probe durch Zumischung der Dispersionen wird nicht gefunden.

### 5 Experimenteller Teil

#### 5.1 Synthese der Additionsverbindungen

Die Additionsverbindungen wurden im Dreihalskolben unter  $N_2$ -Atmosphäre hergestellt. Der Kolben war mit Rückflußkühler, Tropftrichter mit Druckausgleich, Thermometer und einem Magnetrührstäbchen versehen. Am Rückflußkühler befand sich eine Gummiblase, so daß im geschlossenen System gearbeitet werden konnte. Geheizt wurde mit einem Polyethylenglycol-Bad.

Die verwendeten Isocyanate (IPDI, HDI) wurden frisch destilliert eingesetzt. Phenylisocyanat wurde von der Fa. Aldrich bezogen. Die Polyethylenglycole und Lösungsmittel wurden mit Molekularsieb A3 getrocknet. Das DMSO wurde durch Destillation mit IPDI entwässert.

Hydroxyethan-1,1',diphosphonsäure (HEDP) wurde aus dem Handelsprodukt Budex der Chem. Werke Buddenheim durch Dünnschichtdestillation und Vakuumtrocknung gewonnen. Hydroxymethanphosphonsäure (HMPHS) wurde nach der Methode von Fossek<sup>320</sup> hergestellt.

#### 5.2 Synthese der Polymerdispersionen

##### 5.2.1 Herstellung der Dispersionen des Typ I

Herstellung des Copolymeren aus 5-tert.-Butylperoxy-5-methyl-hex-1-en-3-yn (Pm) mit Styrol (St):

Vorlage: 70 ml  $H_2O$  + 0,06 g SDS; Monomere: 1 g St, 1 g Pm, 0,1 g DVB, 20 g  $H_2O$ . Die Mischung wurde unter  $N_2$  bei 80°C gerührt. Als Initiator wurden 0,06 g APDS in 10 g  $H_2O$  zugegeben. Nach 1 h wurde nochmals die gleiche Menge Initiator zugesetzt. Nach 10 h wurde die Dispersion eingeeengt und mit KCl destabilisiert, getrocknet (60°C, 20 h) und vermessen.

Die Synthese der Mikrogeldispersionen des Typs I erfolgte im ersten Schritt in einem Planschliffgefäß. Der Aufbau entspricht dem für die Synthese der Dispersionen des Typs II verwendeten Reaktionsgefäßes (siehe nächstes Kapitel). Die Monomeren wurden bei 70°C zur Vorlage mit 1 g/min Dosierate zugegeben. Der Initiator wurde sofort zur Dispersion gegeben. Nach 1 h Reaktionszeit wurde mit Initiator II nachinitiiert. Anschließend wurde noch 7 h auspolymerisiert.

## Experimenteller Teil

Für den zweiten Reaktionsschritt wurde die im Schritt I erhaltene Dispersion mit den zur Funktionalisierung notwendigen Monomeren gemischt und in einem Büchi Autoklaven bei 120°C  $\pm$  3°C unter N<sub>2</sub> und einem Druck von 2 bar 14 h gerührt (Rührgeschwindigkeit=250 min<sup>-1</sup>). Der Reaktor war als 1 l Doppelwand-Glasgefäß ausgelegt.

Die Ansätze sind in Tabelle 5.2.1.1 und Tabelle 5.2.1.2 zusammengefaßt.

### 1. Schritt

AX 168		
Vorlage	H <sub>2</sub> O	700 g
	SDS	0,68 g
Monomere	St	15
	Pm	2
	DVB	0,68
Initiator I	APDS	0,51
	H <sub>2</sub> O	20
Initiator II	APDS	0,51
	H <sub>2</sub> O	20

Tabelle 5.2.1.1 Ansatz AX 168

### 2. Schritt (Autoklav)

AX 170		
Vorlage	Dispersion	AX 168
Monomere	St	1,75
	ITC-835	2
	DVB	0,68

Tabelle 5.2.1.2 Ansatz AX 170

Bei der Synthese wurde der ITC-835 Anteil durch andere Monomere wie VPS und HEMA ersetzt.

## 5.2.2 Herstellung der Dispersionen des Typ II

Die Synthese der Mikrogeldispersionen des Typs II wurde in einem Planschliffgefäß mit Heizmantel ausgeführt. Das Gefäß war mit einem Rührer, Rückflußkühler, Temperaturfühler und zwei Tropftrichtern versehen. Die Thermostatierung erfolgte mit Hilfe eines Thermostaten und konnte auf  $\pm$  1 Grad genau gehalten werden. Als Heizflüssigkeit wurde Triethylenglykol verwendet. Die Rührgeschwindigkeit betrug 250 min<sup>-1</sup>. Die Synthesen wurden in der Regel in einem 250 bzw. 500 ml Reaktionsgefäß ausgeführt. Für größere Ansätze kam ein 1500 ml Reaktionsgefäß

## Experimenteller Teil

zum Einsatz. In diesem Fall wurden die Dosiergeschwindigkeiten um den Ansatzfaktor erhöht.

Die Zugabe der Monomeren erfolgt in zwei Schritten. Im Reaktor wird das entsprechende Volumen Wasser mit der angegebenen Tensidmenge vorgelegt und im Reaktor eine Innentemperatur von 75 °C eingestellt. Danach erfolgt die Zugabe der Monomeren und des Initiators in separaten Tropftrichtern. Die Dosiergeschwindigkeit der Monomeren beträgt 1,5 g/min. Die Initiatorlösung wird so zugegeben, daß die Dosierung gleichzeitig mit der der Monomeren beendet ist.

Nach Beendigung der Monomerzugabe wird 30 min reagieren gelassen. Dann werden die entsprechenden Mengen der Monomeren des zweiten Syntheseschrittes zugegeben. Die Dosiergeschwindigkeit beträgt 1,5 g/min. Die Initiatorlösung wird wie im ersten Schritt so zugegeben, daß deren Zugabe mit der Monomerzugabe endet.

Zum Auspolymerisieren wird noch weitere 8 h bei 75°C gerührt. Danach wird die Reaktortemperatur innerhalb 50 min auf 20°C gesenkt und die Dispersion abgefüllt.

Um die bei den Synthesen eingestellten Zusammensetzungen und Tensidgehalte übersichtlich darstellen zu können, wird folgende Terminologie eingeführt.

Dispersion: interne Labornummer, MR [Nr] oder AX [Nr]

MC1 : wt% eingesetztes Monomer 1 im ersten Schritt

MC2 : wt% eingesetztes Monomer 2 im ersten Schritt

XLC : wt% eingesetzte Menge Vernetzer im ersten Schritt

MS1 : wt% eingesetztes Monomer 1 im zweiten Schritt

MS2 : wt% eingesetztes Monomer 2 im zweiten Schritt

MS3 : wt% für die Funktionalisierung eingesetzte Menge Monomer 3 im zweiten Schritt zur

XLS : wt% eingesetzte Menge Vernetzer im zweiten Schritt

SDS : wt% eingesetzte Tensidmenge

Zur besseren Übersicht sind die Zusammensetzungen in Tabellen entsprechend Tabelle 3.1.1 bis 3.1.3 zusammengestellt.

Die eingewogenen Massen werden bei der Betrachtung der Dispersionen in den einzelnen Kapiteln in Gewichts% angegeben. Damit bleiben die Proben

## Experimenteller Teil

untereinander vergleichbar. Sollte die Ansatzgröße eine Rolle spielen, wird darauf hingewiesen.

In Tab. 5.2.1 ist ein Beispiel für die Zusammensetzung der Dispersion MR 34 in wt% unter Beibehaltung der weiter oben eingeführten Abkürzungen dargestellt.

Dispersion	MC1 BA [wt%]	MC2 St [wt%]	XLC DVB [wt%]	MS1 BA [wt%]	MS2 St [wt%]	MS3 ITC-835 [wt%]	XLS DVB [wt%]	SDS [wt%]
MR 34	50	50	2	30	30	40	2	3,1

Tab. 5.2.1 Beispiel einer Ansatz Tabelle in wt% für die Dispersion MR 34

Die angegebenen Monomermengen werden so angegeben, daß sie sich zu 100 wt% jeweils im ersten und zweiten Schritt ergänzen. Der Vernetzergehalt wird auf diese Menge berechnet. Der Tensidgehalt bezieht sich jeweils auf die gesamte Feststoffmenge. Die Monomermengen werden auf volle wt% gerundet.

Der Initiator APDS wurde zu 0,17 wt% der Monomeren (Monomere + Vernetzer) im jeweils ersten und zweiten Schritt als 1 wt%ige Lösung zugegeben.

Für die verwendeten Monomere werden folgende Abkürzungen in Tab. 5.2.2 verwendet:

Monomer	Bezugsquelle	Abkürzung
Styrol, 99%	Fa. Aldrich	St
n-Butylacrylat, Butylacrylat 98%	Fa. Aldrich	BA
Methylmethacrylat	Fa. Aldrich	MMA
Methacrylnitril	Fa. Aldrich	MAN
Divinylbenzol	Fa. Aldrich	DVB
Allylglycidylether	Fa. Aldrich	AGE
Methacrylsäure-2-methyl-2-nitropropylester	Fa. Aldrich	M2MNP
2-Methacryloyloxyethylphosphat / Bis-2-methacryloyloxyethylphosphat	Fa. Albright and Wilson	ITC-835 und gleiches Produkt, jedoch andere Charge: EMP
Polyethylenglycolmethacrylat n=10, M=526 g/mol	Fa. Aldrich	PEMA10
Polyethylenglycolmethacrylat n=5, M=306 g/mol	Fa. Aldrich	PEMA5
Hydroxyethylmethacrylat	Fa. Aldrich	HEMA
Methacrylsäure-3-sulfopropylester-Kaliumsalz,	Fa. Aldrich	ACRS
Methacrylsäure	Fa. Aldrich	MAAc
Na-dodecylsulfat	Fa. Aldrich	SDS
Ammoniumperoxodisulfat	Fa. Aldrich	APDS
Vinylphosphonsäure, 97%	Fa. Aldrich	VPS

Tab. 5.2.2 Abkürzungen der verwendeten Chemikalien



## Experimenteller Teil

### • Ansätze im ersten Reaktionsschritt

Versuch	H <sub>2</sub> O	Tensid	MC1	Menge [g]	MC2	Menge [g]	XLC	Menge [g]
MR 04	305	2,40	BA	30,42	St	30,42	DVB	1,24
MR 05	305	2,40	BA	30,42	St	30,42	DVB	1,24
MR 06	305	2,40	BA	30,42	St	30,42	DVB	1,24
MR 07	305	2,40	BA	30,42	St	30,42	DVB	1,24
MR 08	305	2,40	BA	30,42	St	30,42	DVB	1,24
MR 09	305	1,20	BA	30,89	St	30,89	DVB	1,26
MR 10	305	0,60	BA	31,12	St	31,12	DVB	1,27
MR11	305	0,60	BA	31,12	St	31,12	DVB	1,27
MR12	305	0,60	BA	31,12	St	31,12	DVB	1,27
MR13	305	0,60	BA	31,12	St	31,12	DVB	1,27
MR14	305	0,60	BA	31,12	St	31,12	DVB	1,27
MR15	305	0,60	BA	31,12	St	31,12	DVB	1,27
MR16	305	0,60	BA	31,12	St	31,12	DVB	1,27
MR19	305	2,40	BA	30,42	St	30,42	DVB	1,24
MR20	305	2,40	BA	30,42	St	30,42	DVB	1,24
MR21	305	0,60	BA	31,12	St	31,12	DVB	1,27
MR22	305	0,60	BA	31,12	St	31,12	DVB	1,27
MR23	305	2,40	BA	30,42	St	30,42	DVB	1,24
MR24	305	2,40	BA	30,42	St	30,42	DVB	1,24
MR25	305	2,40	BA	30,42	St	30,42	DVB	1,24
MR26	305	0,60	BA	31,12	St	31,12	DVB	1,27
MR 30	305	0,60	BA	31,12	St	31,12	DVB	1,27
MR 31	305	2,40	BA	30,42	St	30,42	DVB	1,24
MR 32	305	2,421	BA	30,42	St	30,42	DVB	1,251
MR 33	305	2,406	BA	30,424	St	30,43	DVB	1,237
MR 34	305	2,408	BA	30,426	St	30,425	DVB	1,249
MR 35	305	2,411	BA	30,425	St	30,422	DVB	1,241
MR 36	305	2,40	BA	30,45	St	30,42	DVB	1,246
MR 37	305	2,402	BA	30,42	St	30,44	DVB	1,25
MR 38	305	2,402	BA	30,42	St	30,421	DVB	1,251
MR 39	305	2,408	BA	30,501	St	30,437	DVB	1,243
MR 40	305	2,403	BA	30,421	St	30,44	DVB	1,25
MR 48	305	2,405	BA	30,463	St	30,451	DVB	1,261
MR 49	305	2,414	BA	30,441	St	30,43	DVB	1,271
MR 50	305	3,617	BA	30,48	St	30,46	DVB	1,24
MR 51	305	3,617	BA	30,431	St	30,426	DVB	1,261
MR 52	305	3,615	BA	30,834	St	30,433	DVB	1,24
MR 93	150	1,13	BA	19,94	St	9,97	DVB	0,1
MR 94	150	1,13	BA	24,93	St	4,98	DVB	0,1
MR 95	150	0,6	BA	14,96	St	14,96	DVB	0,3
MR 96	150	0,4	BA	14,96	St	14,96	DVB	0,3
MR 97	150	0,1	BA	14,96	St	14,96	DVB	0,3
MR 99	150	0,2	BA	30	St	0	DVB	0,3
MR 101	150	0,2	-	0	St	30	DVB	0,3
MR 103	150	1,13	BA	14,95	St	14,95	DVB	0,1
MR 104	150	0,45	BA	14,95	St	14,95	DVB	0,3
MR105	150	0,45	BA	14,95	St	14,95	DVB	0,3
MR 106	150	0,45	BA	14,95	St	14,95	DVB	0,30
MR 107	150	0,1	BA	14,96	St	14,96	DVB	0,3

## Experimenteller Teil

MR 108 a	150	0,1	BA	14,96	St	14,96	DVB	0,3
MR 108 b	150	0,4	BA	14,96	St	14,96	DVB	0,3
MR 109	150	0,45	BA	14,96	St	14,96	DVB	2
MR 110	150	0,45	BA	14,96	St	14,96	DVB	2
MR 111a	150	0,1	BA	14,96	St	14,96	DVB	2
MR 111b	150	0,2	BA	22	St	22	DVB	0,8
MR 112	150	0,2	MMA	14,96	St	14,96	DVB	0,3
MR 113	150	0,2	MMA	23,94	St	5,98	DVB	0,3
MR 114	150	0,2	MAN	14,96	St	14,96	DVB	0,3
MR 115	150	0,2	MAN	14,96	St	14,96	DVB	0,3
MR 116	150	0,2	MAN	29,92	-	0	DVB	0,3
MR 117	150	0,18	BA	14,96	St	14,96	DVB	0,3
MR 118	150	1,18	BA	14,96	St	14,96	DVB	0,3
MR 119	150	1,18	BA	14,96	St	14,96	DVB	0,3
MR 120	150	1,18	BA	14,96	St	14,96	DVB	0,3
MR 121	150	1,18	BA	14,96	St	14,96	DVB	0,3
MR 125	800	6,08	BA	79,79	St	79,79	DVB	3,25
MR 126	800	8,08	BA	79,79	St	79,79	DVB	3,25
MR 127	800	8,08	BA	79,79	St	79,79	DVB	3,25
MR 129	800	8,08	BA	79,79	St	79,79	DVB	3,25
MR 130	800	8,08	BA	81,3	St	81,4	DVB	3,25
MR 131	800	8,08	BA	80,71	St	80,04	DVB	3,25

Tabelle 5.2.2.1 Einwaagen im ersten Reaktionsschritt

### • Ansätze im zweiten Reaktionsschritt

Versuch	MS1	Menge [g]	MS2	Menge [g]	MS3	Menge [g]	XLS	Menge [g]
MR 04	BA	5,07	St	5,07	HEMA	5,07	DVB	1,24
MR 05	BA	5,07	St	5,07	2MNP	5,07	DVB	1,24
MR 06	BA	5,07	St	5,07	PEG 10	5,07	DVB	1,24
MR 07	BA	5,07	St	5,07	PEG 5	5,07	DVB	1,24
MR 08	BA	5,07	St	5,07	AGE	5,07	DVB	1,24
MR 09	BA	5,15	St	5,15	HEMA	5,15	DVB	1,26
MR 10	BA	5,184	St	5,184	HEMA	5,184	DVB	1,27
MR11	BA	5,184	St	5,184	M2MNP	5,184	DVB	1,27
MR12	BA	5,184	St	5,184	VPA	5,184	DVB	1,27
MR13	BA	5,184	St	5,184	AGE	5,184	DVB	1,27
MR14	BA	5,184	St	5,184	PEMA5	5,184	DVB	1,27
MR15	BA	5,184	St	5,184	PEMA10	5,184	DVB	1,27
MR16	BA	5,184	St	5,184	ACRS	5,184	DVB	1,27
MR19	-	0	-	0	-	0	-	0
MR20	BA	7,78	St	7,78	-	0	DVB	1,27
MR21	BA	7,78	St	7,79	-	0	DVB	1,27
MR22	-	0	-	0	-	0	-	0
MR23	BA	5,184	St	5,184	VPA	5,184	DVB	1,27
MR24	BA	5,184	St	5,184	ACRS	5,184	DVB	1,27
MR25	BA	5,184	St	5,184	ITC-835	5,184	DVB	1,27
MR26	BA	5,184	St	5,184	ITC-835	5,184	DVB	1,27
MR 30	BA	2,59	St	2,59	ITC-835	10,36	DVB	1,27
MR 31	BA	0,78	St	0,78	ITC-835	13,97	DVB	1,24
MR 32	BA	0	St	0	ITC-835	14,77	DVB	0,29

## Experimenteller Teil

MR 33	BA	6,8	St	6,8	ITC-835	1,51	DVB	1,24
MR 34	BA	4,522	St	4,52	ITC-835	6,10	DVB	1,25
MR 35	BA	3,771	St	3,78	ITC-835	7,54	DVB	1,24
MR 36	BA	4,52	St	4,52	MAAc	6,03	DVB	1,24
MR 37	BA	3,02	St	3,034	MAAc	9,05	DVB	1,25
MR 38	BA	1,509	St	1,501	MAAc	12,06	DVB	1,25
MR 39	BA	6,8	St	6,801	MAAc	1,51	DVB	1,24
MR 40	BA	3,784	St	3,779	ITC-835	7,89	DVB	1,25
MR 48	BA	3,778	St	3,794	ITC-835	7,58	DVB	1,26
MR 49	-	0	-	0	ITC-835	14,76	DVB	1,27
MR 50	-	0	-	0	ITC-835	14,70	DVB	1,24
MR 51	-	0	-	0	ITC-835	14,85	DVB	1,26
MR 52	-	0	-	0	ITC-835	15,10	DVB	1,24
MR 93	BA	6,72	St	3,36	ITC-835	5,04	DVB	0,10
MR 94	BA	6,72	St	3,36	ITC-835	5,04	DVB	0,10
MR 95	BA	5,04	St	5,04	ITC-835	5,04	DVB	0,30
MR 96	BA	5,04	St	5,04	ITC-835	5,04	DVB	0,30
MR 97	BA	5,04	St	5,04	ITC-835	5,04	DVB	0,3
MR 99	BA	5,04	St	0	ITC-835	5,04	DVB	0,3
MR 101	BA	5,04	St	5,04	ITC-835	5,04	DVB	0,1
MR 103	BA	7,56	St	7,56	-	0	DVB	0,1
MR 104	BA	5,04	St	5,04	VPS	5,04	DVB	0,1
MR105	BA	15,12	St	0	-	0	DVB	0,1
MR 106	BA	10	St	10	-	0	DVB	0,2
MR 107	BA	10	St	10	-	0	DVB	0,2
MR 108 a	BA	4,5	St	10	ITC-835	5,5	DVB	0,2
MR 108 b	BA	5,04	St	5,04	MSP	5,04	DVB	0,1
MR 109	BA	7,25	St	7,25	-	0	DVB	1,5
MR 110	BA	5,04	St	5,04	ITC-835	5,04	DVB	1,5
MR 111a	BA	5,04	St	5,04	ITC-835	5,04	DVB	1,5
MR 111b	BA	8	St	8	-	0	DVB	0,3
MR 112	MMA	7,54	St	7,54	-	0	DVB	0,1
MR 113	MMA	7,54	St	7,54		0	DVB	0,1
MR 114	MAN	7,54	St	7,54	-	0	DVB	0,1
MR 115	MAN	5,04	St	5,04	ITC-835	5,04	DVB	0,1
MR 116	BA	15,12	-	0	-	0	DVB	0,1
MR 117	BA	5,04	St	5,04	ITC-835	5,04	DVB	0
MR 118	BA	6,8	St	6,8	ITC-835	1,51	DVB	0,6
MR 119	BA	6,8	St	6,8	ITC-835	1,51	DVB	0,6
MR 120	-	0	-	0	ITC-835	15,12	DVB	0,6
MR 121	-	0	-	0	ITC-835	15,12	DVB	0,6
MR 125	BA	11,62	St	11,62	EMP	15,50	DVB	0,34
MR 126	BA	17,43	St	17,43	EMP	3,87	DVB	0,34
MR 127	BA	19,35	St	19,35	-	0	DVB	0,34
MR 129	BA	9,68	St	9,68	EMP	19,35	DVB	0,34
MR 130	BA	1,68	St	1,98	EMP	32,22	DVB	0,34
MR 131	BA	7,22	St	7,26	EMP	24,61	DVB	0,34

Tabelle 5.2.2.2 Einwaagen im zweiten Reaktionsschritt

## Experimenteller Teil

### • Initiatorzugaben

Versuch		Initiator 1	H <sub>2</sub> O	Initiator 2	H <sub>2</sub> O
MR 04		0,11	11,00	0,027	3,00
MR 05		0,11	11,00	0,027	3,00
MR 06		0,11	11,00	0,027	3,00
MR 07		0,11	11,00	0,027	3,00
MR 08		0,11	11,00	0,027	3,00
MR 09		0,11	11,00	0,027	3,00
MR 10		0,11	11,00	0,027	3,00
MR11		0,11	11,00	0,027	3,00
MR12		0,11	11,00	0,027	3,00
MR13		0,11	11,00	0,027	3,00
MR14		0,11	11,00	0,027	3,00
MR15		0,11	11,00	0,027	3,00
MR16		0,11	11,00	0,027	3,00
MR19		0,11	11,00	-	-
MR20		0,11	11,00	0,027	3,00
MR21		0,11	11,00	0,027	3,00
MR22		0,11	11,00	-	-
MR23		0,11	11,00	0,027	3,00
MR24		0,11	11,00	0,027	3,00
MR25		0,11	11,00	0,027	3,00
MR26		0,11	11,00	0,027	3,00
MR 30		0,11	11,00	0,028	3,00
MR 31		0,11	11,00	0,028	3,00
MR 32		0,11	16,00	0,028	3,00
MR 33		0,112	11,10	0,028	3,00
MR 34		0,115	11,00	0,029	3,00
MR 35		0,11	11,00	0,028	3,00
MR 36		0,112	11,00	0,028	3,00
MR 37		0,11	11,00	0,028	3,00
MR 38		0,115	11,00	0,028	3,00
MR 39		0,11	11,00	0,028	3,00
MR 40		0,111	11,00	0,028	3,00
MR 45		0,11	11,00	0,028	3,00
MR 48		0,772	11,00	0,386	10,00
MR 49		0,771	10,01	0,386	10,00
MR 50		0,771	10,29	0,390	10,00
MR 51		0,772	10,00	0,386	10,00
MR 52		0,77	10,00	0,388	10,00
MR 93		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 94		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 95		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 96		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 97		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 99		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 101		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 103		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 104		0,38	5,62	0,19	3,75
MR105		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 106		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 107		0,38	5,62	0,19	3,75

## Experimenteller Teil

MR 108 a		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 108 b		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 109		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 110		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 111a		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 111b		0,42	6,19	0,30	5,00
MR 112		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 113		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 114		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 115		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 116		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 117		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 118		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 119		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 120		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 121		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 125		2,02	30,00	1,03	20,4
MR 126		2,02	30,00	1,03	20,4
MR 127		2,02	30,00	1,03	20,4
MR 129		0,38	5,62	0,19	3,75
MR 130		2,02	30,00	1,03	20,4
MR 131		2,02	30,00	1,03	20,4

Tabelle 5.2.2.3 Einwaagen der Initiatorlösungen

### 5.3 Aluminiumsubstrate

Für die Untersuchungen zum *Korrosionsschutzverhalten* wurden *AlMg1*-Standardbleche verwendet.

Die Oberflächencharakterisierung der Bleche mittels XPS lieferte die in Tab. 5.3.1 zusammengestellten Ergebnisse zur elementaren Zusammensetzung der Probe.

Element	Al	Mg	Fe	Si	Ti	Zn	Cu
Gew. %	98,81	0,76	0,29	0,08	0,03	0,02	0,01

Tab. 5.3.1 elementare Zusammensetzung der verwendeten AlMg1-Testbleche

Neben den Standardtestblechen wurde für *REM-Aufnahmen* und einige *Korrosionsschutztests* handelsübliche *Aluminiumfolie* verwendet. Die *Aluminiumfolie* wies gegenüber den AlMg1-Blechen eine glattere Oberfläche auf.

Für die *Klebversuche* wurden die Aluminiumlegierungen *AlMg3* mit 1 mm und *AlCu2Mg* mit 1,5 mm, AlMgSi1 und eloxierte Aluminiumbleche mit 2 mm Stärke, verwendet.

## Experimenteller Teil

Für die Messungen mit der *Quarzmikrowaage* wurden 10 MHz SiO<sub>2</sub>-Schnitte mit 500 nm 99,99wt% reinem Aluminium bedampft.

Für *Adsorptionsversuche* wurde Aluminiumpulver verwendet.

### 5.4 Vorbehandlung der Substrate

Von den verwendeten *AlMg1-Testblechen* wurde zunächst die Schutzfolie entfernt und anschließend 2 min in Aceton bei Raumtemperatur mit Ultraschallbehandlung entfettet und vorgereinigt. Nach dem Ablüften des Acetons wurden die Bleche erst alkalisch gebeizt und im Anschluß sauer dekapiert. Die Badzusammensetzungen und Verfahrensschritte, Auslagerungszeiten und Badtemperaturen sind in Tab. 5.4.1 angegeben.

Schritt	Zusammensetzung	Temperatur [°C]	Auslagerungszeit [s]
1. alkalische Beize	10 g Bonder V338M auf 1 l Wasser	40	20
2. Spülen mit entionisiertem Wasser	-	-	-
3. saures dekapieren	5 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98%ig) 11,7 g Al <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *18 H <sub>2</sub> O 3,4 g HF (40%ig) auf 1 l Wasser	50	30
4. Spülen mit entionisiertem Wasser	-	-	-

Tab. 5.4.1 Verfahrensschritte und Zusammensetzungen der Beizbäder für AlMg1-Bleche

Zwischen und nach den Beizschritten wurde mit entionisiertem Wasser abgespült. Die Bleche wurden danach für die Beschichtung mit Partikeln direkt in den Dispersionen ausgelagert.

Bei den Adsorptionsversuchen lagerten die Testbleche entsprechend lange in den Dispersionen. Danach wurde mit kräftigem Wasserstrahl abgespült. Damit sollte gewährleistet werden, daß nicht fest anhaftende Dispersionsbestandteile abgespült wurden.

### **5.5 Beschichtung der Substrate**

AlMg1 Testbleche wurden entsprechend der Standardvorschrift vorbehandelt und noch im nassen Zustand in den Dispersionen ausgelagert bzw. mit diesen betropft.

Die betropften Proben wurden mit einem Glasstab abgezogen, so daß ein dünner Dispersionsfilm auf der Oberfläche zurückblieb. Anschließend wurde mit einem Gebläse getrocknet und die beschichteten Bleche über Nacht in einem geschlossenen Gefäß gelagert.

Zur Beschichtung wurde ein BASF Standard-Isocyanatlack mit einem 40 µm Rillenraket aufgezogen. Der Lack wurde bei 60°C für 30 min Trockenschrank gehärtet. Vor dem Anbringen von Verletzungen lagerten die beschichteten Substrate noch 48 h bei Raumtemperatur.

Neben dem BASF Standard-Lack wurde für den HCl- und NaCl-Test ein handelsüblicher Acrylat-Klarlack verwendet. Dieser wurde mittels Spraydose auf die Substrate in drei Gängen aufgesprüht.

### **5.6 Elementaranalyse**

Die Elementaranalyse wurde als Doppelbestimmung mit einem Gerät der Firma CARLO ERBA INSTRUMENTS, Modell CHNS-O, EA 1108-Elemental analyses, durchgeführt.

### **5.7 Kontaktwinkelmessungen**

Die dynamischen Kontaktwinkelmessungen wurden mit einem Gerät der Firma Krüss K121 durchgeführt. Die zu vermessenden AlMg1-Bleche mit den Abmessungen von 14\*14 +/- 1 mm und einer Dicke von 1,5 +/- 0,1 mm wurden direkt in die Apparatur eingespannt. Testflüssigkeit war destilliertes Wasser.

Für die Auswertung der Kontaktwinkelmessungen wurde der Fortschritt- und der Rückzugswinkel aus der Auftragung Kontaktwinkel über der Eintauchtiefe bestimmt. Zur Auswertung wurde der Bereich gewählt, in dem sich der Kontaktwinkel kleiner 5° über der Eintauchtiefe ändert.

Zur Auswertung wurden Mittelwerte aus mindestens 3 Messungen gebildet.

Der Fehler der Kontaktwinkelmessungen ist mit ca. +/- 5° anzunehmen.

### **5.8 Bestimmung der Festkörpergehalte und der Glastemperaturen**

Die Festkörpergehalte der Dispersionen wurden durch Trocknen der Dispersionen in einem Trockenofen bei 70°C bis zur Gewichtskonstanz bestimmt.

Die getrockneten Dispersionsteilchen wurden zur Bestimmung der Glastemperaturen gegeben.

Die Glastemperaturen wurden mit einem DSC Meßgerät der Firma Mettler DSC 30 mit Aufheizraten von 10 und 15 K/min in N<sub>2</sub>-Atmosphäre bestimmt.

Für die thermogravimetrische Analyse wurde das Gerät TG 50 der Firma Mettler verwendet. Gemessen wurde unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

### **5.9 REM-Aufnahmen**

Für die REM-Aufnahmen wurde ein Gerät vom Typ DSM 982 GEMINI der Firma Zeiss verwendet. Die Beschleunigungsspannung zur Bildgebung lag zwischen 2 und 4 keV.

In einigen Fällen wurden die Proben mit Au/Pd besputtert. Als Probenhalter wurden Aluminiumsockel verwendet. Die Kontaktierung zum Substrat erfolgte mit selbstklebenden, leitfähigen Polymerfolien.

### **5.10 TEM**

Die Dispersionen MR 32 und MR 97 wurden in einer Verdünnung von 1:2500 auf kohlebeschichtete Kupfernetze mit darunterliegendem Filterpapier getropft.

Dadurch blieben am Netz noch ausreichend Teilchen hängen, um diese im TEM abzubilden.

Für die Kontrastierung der untersuchten Proben wurde versucht die Elemente Phosphor und Titan selektiv zu erfassen. Für die Detektion des P-Signals kann der Energieverlust des P-L<sub>2,3</sub>-Überganges bei  $\Delta E = 129,0$  eV ausgenutzt werden.

Die Detektion des Titans erfolgte vor und nach der Energieadsorptionskante bei  $\Delta E = 37,0$  eV, was dem M<sub>2,3</sub>-Übergang entspricht.

### **5.11 NMR-Untersuchungen**

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden auf dem Gerät DRX 500 der Firma BRUKER aufgenommen. Als Lösungsmittel diente D<sub>2</sub>O.



## Experimenteller Teil

Die  $^{31}\text{P}$ -Spektren wurden auf dem Gerät MSL 300 der Firma Bruker aufgenommen. Als Lösungsmittel diente Wasser bzw. ein Wasser/Methanol Gemisch.  
Partikelgrößenbestimmung

### 5.11.1 Zetasizer

Die Partikelgrößenbestimmungen wurden mit einem Zeta-Sizer 3 der Firma Malvern durchgeführt. Das Streulicht wurde unter einem Winkel von  $90^\circ$  detektiert.

Die Dispersionen wurden so verdünnt, daß die Zählrate im Bereich von 8 bis 20 Cps (counts per second) lag. Die Verdünnung der Dispersionen betrug ca. 1:1000 bei einem Festkörperanteil von 20 wt% in der zu vermessenden Dispersion.

### 5.11.2 F-FFF und UV-Detektor

Für die Fraktionierung der Partikel wurde eine F-FFF Apparatur vom Typ F-1000 der Firma FFFractionation Inc. (Salt Lake City, USA) verwendet. Der Kanalfuß wurde mit einer Pumpe der Firma Hewlett Packard generiert. Der Querfluß wurde mit einer Pumpe vom Typ P-500 der Firma Pharmacia erzeugt. Trägerflüssigkeit war aqua bidest mit 500 ppm SDS und 200 ppm  $\text{NaN}_3$  Zusatz. Als UV-vis Detektor wurde ein Gerät vom Typ Monitor 4110, LDC Analytical verwendet. Die Wellenlänge wurde auf 254 nm eingestellt. Zur Messung wurden jeweils 20  $\mu\text{l}$  verdünnte Dispersion auf den Trennkanal aufgegeben. Der Channel-Flow betrug 1 ml/min und der Cross-Flow 0,5 ml/min.

### 5.11.3 statische Lichtstreuung

Die Untersuchungen wurden mit einem Gerät der System Technik, Hausen, Modell SLS 2 angestellt. Die verdünnten Dispersionen wurden in Wasser vermessen.

## 5.12 Korrosionsschutztests

### 5.12.1 KK-Test

Die Konstant-Klima-Tests wurden in einer geschlossenen Klimakammer bei  $40^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Bleche lagerten über einem mit VE-Wasser gefülltem Reservoir

## Experimenteller Teil

aus. Die Bleche hingen senkrecht, so daß das abgeschiedene Kondenswasser gut ablaufen konnte.

Ein weiterer KK-Test wurde entsprechend DIN 50021 durchgeführt. Bewertet wurde die Zeit bis zum unterschreiten eines Anlaufschutzes von 60 % geschützter Fläche.

### 5.12.2 HCl-Test

Die zu untersuchenden Bleche wurden in Anlehnung an den HCl-Test nach DIN 65472 vom Dez. 1989 getestet. Die lackierten AlMg1-Bleche wurden mit einem Ritz längs und quer zur Walzrichtung versehen. Zum Anritzen wurde eine Edelstahlspitze verwendet. Die Bleche lagerten danach im Abstand von 10 cm über 36%iger HCl für 1 h aus. Danach wurden die Bleche 30 min an der Luft gelagert und anschließend in eine Konstant-Klima-Testkammer bei 40°C und ca. 80% relat. Luftfeuchte gegeben. Die Unterwanderung am Ritz in mm wurde in nach verschiedenen Zeitabständen gemessen.

Für die Beschichtung wurde, wegen der guten Beständigkeit, ein handelsüblicher Auto-Reparatur-Klarlack auf Acrylatbasis verwendet.

### 5.12.3 ESS-Test

Der Essigsäure-Salzsäure-Test wurde nach DIN 50021 durchgeführt. Über einen Zeitraum von 1000 h wurden die unterwanderten Strecken und Flächen am Ritz ausgewertet.

Als Beschichtung wurde ein BASF-Standard-Klarlack verwendet

### 5.13 Kelvinsonde

Die Kelvinsondenmessungen wurden mit einem Gerät der Firma UBM durchgeführt. Zur Messung wurden die Testbleche bei 40 °C in Wasserdampf-atmosphäre konditioniert.

### 5.14 Quarzmikrowaagenmessungen

Zur Messung wurden 20 mm AT-Schnitte verwendet, welche zuvor mit Al 99,99 in einer Schichtdicke von 500 nm bedampft wurden.

Als Quarzmikrowaage wurde eine Eigenkonstruktion der TU Dresden verwendet.

### 5.15 Klebtest

#### *Klebstoffe – System I*

Für die Klebtests wurden verschiedene Kleber für unterschiedliche Substrate verwendet: Heißklebstoff: CIBA XW 1185 für AlMg<sub>3</sub> (Härtertemperatur 180°C, 30 min); Kaltklebstoff: DELO AUTOMIX 1895-1 für AlMg<sub>3</sub> (24 h Härtingszeit) und Loctite 3295 für AlCu<sub>2</sub>Mg.

Vor der Klebung wurden die Aluminiumsubstrate entsprechend der Standardvorschrift in Kapitel 5.4 vorbehandelt. Danach wurden die Dispersionen aufgerakelt bzw. die Substrate in diesen ausgelagert. Die Belastung der Klebungen gestaltete sich wie folgt:

24 h in Wasser bei 90°C, 91 h KK-Kammer bei 40°C Wasserdampfatmosphäre und 40 h in siedendem Wasser.

Die Proben wurden danach in einer Zugprüfmaschine vermessen. Zur Auswertung wurden Mittelwerte aus 5 Klebungen gebildet.

#### *Klebstoffe – System II*

Die niedermolekularen Substanzen wurden als  $1 \times 10^{-3}$  M Lösung appliziert. Zur Verbesserung der Löslichkeit und der Benetzbarkeit wurde 1 ml Tetrahydrofuran auf 100 ml der Lösung gegeben. Die Polymerdispersionen wiesen einen Feststoffgehalt von 0,3 wt% auf.

Für die Untersuchungen mit den Klebern Sikaflex-221 (niedermodulig) und Sikaflex-252 (hochmoduligen) standen folgende Testsubstrate zur Verfügung: AlMgSi1-Legierung, Al-eloxiert,

Stahl verzinkt, Stahl gebeizt und geölt.

Die Bleche wurden in 4x5 cm große Stücke geschnitten und wie folgt vorbehandelt:

- a) Anschleifen der Bleche mit Scotch-Bridge Schleifvlies.
- b) Entfernung des Schleifstaubes mit Sikaflex Remover 208. Für jedes Blech wurde ein neues mit Remover getränktes Zellstoffstück verwendet.
- c) Bleche wurden kurz mit Gebläse getrocknet, um eventuelle Removerspuren zu entfernen.
- d) Auftrag der Haftvermittlerlösungen mit einer Pipette und anschließendes abziehen der Lösung mit einem Glasstab, so daß ein dünner Flüssigkeitsfilm auf dem Blech zurück blieb.

## Experimenteller Teil

- e) Haftvermittlerlösung 5 min einwirken lassen.
- f) Bleche wurden zur Entfernung der überschüssigen Haftvermittlerlösungen kurz abgeschüttelt.
- g) Trocknung mit Gebläse, Raumtemperatur
- h) Auftragung des Klebstoffes in jeweils 3 Raupen, Raumtemperatur, Aushärtung für 48 h bei Raumtemperatur

Neben den mit Haftvermittlern beschichteten Blechen wurden zum Vergleich Blanko-Bleche und Bleche mit dem Primersystem Sika Primer 204N mit Klebstoff beschichtet. Der Primer wurde nach dem Anschleifen und der Entfettung auf das Substrat aufgespritzt und nach 5 min mit einem Gebläse angetrocknet.

Um die Klebungen zu belasten wurden die beschichteten Testbleche wie folgt ausgelagert:

- a) Lagerung bei Raumtemperatur, 7 Tage
- b) Auslagerung in Wasser, 7 Tage
- c) Auslagerung in Konstant-Klima-Kammer bei 40°C , 9 Tage

Die Bewertung der *Klebverbindungen* erfolgte nach einem Benotungssystem. Dazu wurden die Klebstoffraupen alle 4 mm mit dem Messer bis zum Metall eingeschnitten und mit einer Spitzzange versucht den Klebstoff vom Untergrund abzureißen. Die Bewertung erfolgte anhand des Gesamtbruchbildes mehrerer Versuche entsprechend Tab. 5.15.1.

Note	Beschreibung
1	>95% kohäsiver Bruch
2	75-95% kohäsiver Bruch
3	25-75% kohäsiver Bruch
4	0-25% kohäsiver Bruch
5	0% kohäsiver Bruch=adhesiver Bruch

Tab. 5.15.1 Bewertungssystem zur Beurteilung der Klebverbindungen

Zur Auswertung wurde der Mittelwert aus drei Bewertungen gebildet. Jede Bewertung entspricht dem Gesamtbild einer abgezogenen Klebstoffraupe.

### 5.16 Herstellung der Netzwerke für Quellungsmessungen

Die Dispersionen wurden einer wässrigen 14wt%igen Polyvinylalkoholmischung zugesetzt. Danach wurde über Tau- und Gefrierzyklen über 48 h der Polyvinylalkohol ( $M_w$  100 000) vernetzt. Zyklus: Schritt 1: von 20°C auf –20°C in 1h, Schritt 2: 1h bei –

## **Experimenteller Teil**

20°C, Schritt 3: von -20°C bis 20°C in 1 h, Schritt 4: 1 h bei 20°C, danach weiter mit Schritt 1. Die Quellungsgrade wurden als Massenquellungsgrade in wt%-Ausgangsgewicht bestimmt.

### 6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Konzepte zum Aufbau von Verbindungen zur Verbesserung des Korrosionsschutzes von Aluminium erprobt.

Besonders vorteilhaft erwiesen sich funktionalisierte Polymerpartikel. Diese wurden in einer zweistufigen Emulsionspolymerisation hergestellt. Es wurde ein Syntheseweg erarbeitet, bei dem unter sonst gleichen Bedingungen verschiedene Monomere zur Funktionalisierung eines BA/St-Basispartikels eingesetzt werden können. Syntheseparameter wie Temperatur, Feststoffgehalt, Dosiereinstellungen, Tensidgehalt und Monomerkombinationen wurden optimiert. Die hergestellten Teilchen bewegen sich in der Größenordnung von 40 bis 200 nm Durchmesser. Die Teilchengröße konnte über den Tensidgehalt bei der Emulsionspolymerisation eingestellt werden. Zur Funktionalisierung wurden Allylglycidylether (AGE), Methacrylsäure-2-methyl-2-nitropropylester (M2MNP), Methacrylsäure-3-sulfopropylester-Kaliumsalz (ACRS), Hydroxyethylmethacrylat HEMA, Polyethylenglycol-methacrylate (PEMA) und ein Gemisch aus 2-Methacryloyloxyethylphosphat mit Bis-2-methacryloyloxyethylphosphat (ITC-835, EMP) verwendet.

Durch Einsatz verschiedener Monomere, wie Methylmethacrylat (MMA) und Methacrylnitril, in der Basiszusammensetzung läßt sich die Glasstemperatur der Polymerteilchen beeinflussen.

Die Polymerdispersionen wurden für die Beschichtung von Aluminiumsubstraten verwendet. Durch einfaches Tauchen in die Dispersionen scheiden sich Partikel hilfsenergiefrei auf den Substraten ab.

Die besten Ergebnisse in Korrosionsschutztests zeigten die mit ITC-835 und EMP funktionalisierten Dispersionen. Seitens der Synthese konnten die Teilchengröße, der Gehalt an funktionellen Monomeren und die Zusammensetzungen dieser Dispersionen variiert werden.

Die Charakterisierung der Teilchen erfolgte mittels F-FFF Apparatur. Mit Hilfe des nachgeschalteten UV-Detektors konnten Partikelgrößenverteilungen bestimmt werden. Außerdem wurden die Dispersionen mit Hilfe der Photonenkorrelationsspektroskopie und statischer Lichtstreuung näher untersucht. Im Lichtstreuexperiment konnte gezeigt werden, daß die betrachteten Teilchen nicht als harte Kugeln aufzufassen sind. Der Struktur kommt das Modell sogenannter „soft spheres“ sehr nahe.

## Zusammenfassung

Der Nachweis der Funktionalisierung mit dem phosphorhaltigen Monomeren erfolgte mit verschiedenen Methoden. So konnte an  $^{31}\text{P}$ -Spektren, welche direkt an den Dispersionen aufgenommen wurden, der Einbau der Phosphorspezies gezeigt werden. Außerdem ließ sich mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie der Einbau der Phosphorsäureesteracrylate nachweisen. Mit energiedispersiven TEM-Aufnahmen konnte die Verteilung der Phosphorsignale um die Partikeln gezeigt werden. Außerdem konnten Aussagen zur Partikelladung und Dispersionstabilität getroffen werden. Die funktionalisierten Dispersionen zeigten auch bei niedrigen pH-Werten gute Stabilität und sind unempfindlicher gegenüber Salzzusätzen.

Die Ergebnisse von Zetapotentialmessungen ließen sich gut mit den bestimmten Partikelladungszahlen korrelieren. Anhand von Partikelladungsmessungen konnte die Adsorption von Aluminium-Ionen an die Partikel nachgewiesen werden.

Die Adsorption der Partikel an die Aluminiumoberfläche wurde mit Kontaktwinkelmessungen nachgewiesen. REM-Aufnahmen nach verschiedenen Adsorptionszeiten zeigen die unterschiedlichen Belegungsdichten der Aluminiumoberflächen mit Partikeln. Es zeigte sich, daß der Adsorptionsprozeß für kleinere Partikel schneller abläuft. Mit Hilfe der F-FFF Apparatur konnte das Adsorptionsverhalten von Mischungen un- und funktionalisierter Teilchen bei unterschiedlichen Teilchengrößen untersucht werden. Demnach adsorbieren kleinere unfunktionalisierte Teilchen besser auf der Aluminiumoberfläche. Dieses Ergebnis konnte mit Quarzmikrowaagenmessungen bestätigt werden.

Mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie war es möglich, Hinweise auf die Ausbildung von Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen Partikel und Aluminiumoberfläche zu erhalten.

Mit phosphorsensitiven Auger-e-Spektren ließ sich die Phosphorverteilung auf einer mit Polymerpartikeln bedeckten Oberfläche sichtbar machen.

Der Einfluß verschiedener Faktoren wie Adsorptionszeit, Festkörpergehalt und pH-Wert der Dispersionen auf die Korrosionsschutztests wurde untersucht. Für längere Adsorptionszeiten, Festkörpergehalte um 20 wt% und pH-Werte von 2-3 wurden die besten Ergebnisse in Korrosionsschutztests erzielt.

Das Korrosionsschutzverhalten wurde in verschiedenen Konstant-Klima-Tests für unlackierte Proben bewertet. Schon nach Adsorptionszeiten von ca. 30 s ließen sich positive Effekte im Korrosionsschutz feststellen. Es zeigte sich, daß kleine Teilchen mit ca. 50 wt% des funktionellen Monomeren ITC-835 (im zweiten Reaktionsschritt

## **Zusammenfassung**

eingesetzt) bei Adsorptionszeiten von 60 s einen hervorragenden Blankkorrosionsschutz bieten. Das Aufrakeln der Proben bewirkt eine weitere Verbesserung.

Lackierte Proben wurden im ESS- und HCl-Test untersucht. Auch in diesem Test zeigten kleinere Teilchen bessere Ergebnisse.

Mit Hilfe von Kelvinsondenmessungen konnte nachgewiesen werden, daß die Funktionalisierung einen entscheidenden Einfluß auf das Fortschreiten der Korrosion unterhalb des Lackfilms hat.

Insgesamt erbrachte die Funktionalisierung der Teilchen mit den phosphorhaltigen Monomeren eine Verbesserung im Korrosionsschutz gegenüber Blanko- und mit unfunktionalisierten Partikeln beschichteten Proben.



### 7 Ausblick

Es konnte gezeigt werden, daß polymere Mikropartikel nach entsprechender Funktionalisierung positive Effekte im Korrosionsschutz von Aluminium haben. Weitere Arbeiten sollten eine Variation der Basiszusammensetzung mit dem Ziel einer besseren Lackhaftung beinhalten. So wurde bereits die Herstellung von Partikeln ohne Styrol erfolgreich getestet. Außerdem ist der Einbau anderer Phosphorspezies möglich.

Durch Einbindung der Partikel in Bindemittel an Stelle von bisher verwendeten chromhaltigen Pigmenten sollte ein guter Korrosionsschutz gewährleistet sein. In der abgeschiedenen Schicht kann die Phosphat-Gruppierung als Puffer bzw. Salzbildner wirken. Außerdem sollten die vernetzten Mikropartikel in Verbindung mit dem Bindemittel ausreichend harte Filme bilden. Ein Weichmachereffekt, wie er von niedermolekularen und oligomeren Phosphorverbindungen bekannt ist, dürfte nur schwach auftreten.

In Korrosionsschutztests lieferten kleinere Partikel bessere Ergebnisse. Daher sollten weitere Untersuchungen eine Verringerung der Partikelgröße zum Ziel haben.

Erste Versuche haben gezeigt, daß die Polymerpartikel auch auf Titanoberflächen adsorbieren. Es werden zusammenhängende Strukturen entsprechend gefunden. In Abb. 7.2 ist eine AFM-Aufnahmen einer Ti-Oberfläche mit Mikropartikeln dargestellt. Nach der Adsorption wurde die Ti-Oxidschicht elektrochemisch verstärkt. Die Partikel wachsen in die Oxidschicht ein.

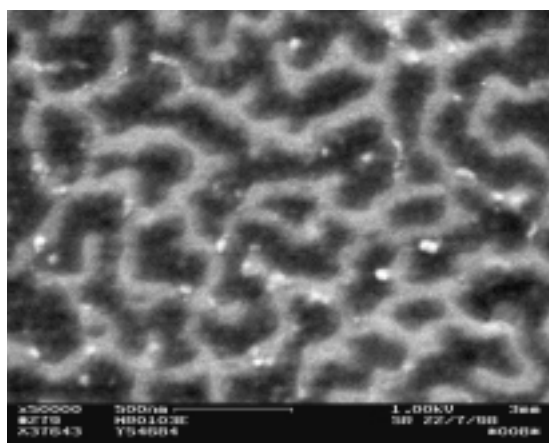


Abb. 7.1: REM-Aufnahme einer Ti-Oberfläche mit adsorbierten Partikeln

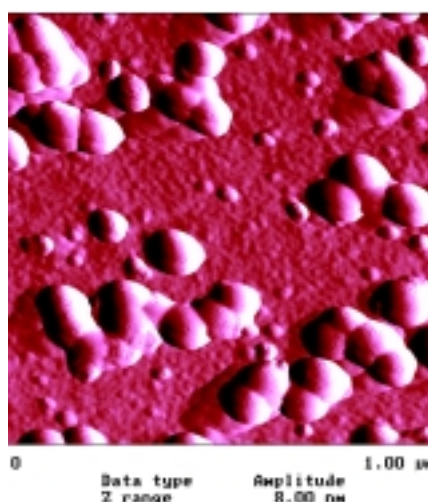


Abb. 7.2: AFM-Aufnahme einer Ti-Oxidoberfläche mit eingewachsenen Mikropartikeln

## Ausblick

Damit sollte eine Möglichkeit zur Oberflächenmodifizierung dieses Metalls gegeben sein.

Da viele Sensoroberflächen, insbesondere von SAW-Sensoren oder Lamb-Wellensensoren, bestehen aus Aluminium bzw. dessen Legierungen. Durch die Abscheidung der Partikel an diesen Oberflächen können diese mit einer Mono-Lage an Polymerkugeln bedeckt werden. Über die Variation der Basiszusammensetzung der Partikel können diese in Hinblick auf ihr Quellverhalten variiert werden. An der Sensoroberfläche können so Vorzugsadsorptionen mit bestimmten Stoffen, z.B. Lösungsmitteldämpfen, erreicht werden. Die dadurch bedingten Massenänderungen sollten sich als Sensorsignal gut auswerten lassen. Der Vorteil gegenüber Beschichtungen mit Polymerfilmen sollte darin liegen, daß die Kugelschicht nicht reißen kann.

## 8. Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> M. Schöps, Diplomarbeit; TU-Dresden (1995)
- <sup>2</sup> O. Lorentz, H. Decker, G. Rose, DIE ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE **122** (1984) 83-89
- <sup>3</sup> H. J. Laas, R. Halpaap, J. Pedain FARBE UND LACK **100(5)** (1994) 330-335
- <sup>4</sup> H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Fenzmer, ANGEWANDTE CHEMIE **100(1)** (1988) 117
- <sup>5</sup> K. Flatau, K. Heidel, „Kunststoffhandbuch“, Carl Hanser Verlag, München (1986) 62
- <sup>6</sup> S.A. Voronov; E.M. Kiselyov; S.S. Minko; O.G. Budishevskaja; Y.V. Roiter, JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A POLYMER CHEMISTRY **34(12)** (1996) 2507-2511
- <sup>7</sup> R. M. Joshi; J. MACROMOL. SCI. CHEM. **7** (1973) 1231
- <sup>8</sup> T. Kelen, F. Tüdös, B. Turksanyi, POLYM. BULL. **2** (1980) 71
- <sup>9</sup> P.W. Tidwell, E.H. Immergut, „Polymer Handbook“, Wiley, New York, (1975)
- <sup>10</sup> M. Okubo, Y. Katsuta, T. Matsumoto, J. POLYM. SCI. POLYM. LETT. **20** (1982) 45
- <sup>11</sup> T.I. Min, A. Klein, M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff, J. POLYM. SCI. POLYM. CHEM. **21** (1983) 2845
- <sup>12</sup> D.G. Cook, A. Rudin, A. Plumtree, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE **46(8)** (1992) 1387-1393
- <sup>13</sup> Brock; Groteklaes; Mischke; „Lehrbuch der Lacktechnologie“ (Coatings Compendien), Vincents (1998) 240-253
- <sup>14</sup> W.D. Harkins, J. AM. CHEM. SOC. **69** (1947) 1428
- <sup>15</sup> W.D. Harkins, J. POLYM. SCI. **5** (1950) 217
- <sup>16</sup> J. Hearn, M.C Wilkinson, A.R. Goodall, ADV. COLLOID INTERFACE SCI. **11** (1981) 173
- <sup>17</sup> W. V. Smith, R.H. Ewart, J. CHEM. PHYS. **16** (1948) 592
- <sup>18</sup> F.K. Hansen, J. Ugelstad, „Emulsion Polymerization“, Piirma I. ed., Academic Press New York; (1952) 51
- <sup>19</sup> W.E. Funke, J. COAT. TECHNOL. **60** (1988) 767
- <sup>20</sup> C. Vincent, B. Vincent; J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS. **1(77)** (1981) 1831
- <sup>21</sup> Y.C. Chen, V Dimonie, M.S. El-Aasser, J. APPL. POLYM. SCI. **45** (1992) 487-499
- <sup>22</sup> M.S. Siverstein, Y. Talmon, M. Narkis, POLYMER **30** (1980) 416
- <sup>23</sup> J.C. Daniel, MAKROMOL. CHEM. SUPPL. **10/11** (1985) 359
- <sup>24</sup> W.E. Funke, J. COAT. TECHNOL. **60** (1988) 767
- <sup>25</sup> B. Vollmert, „Grundriss der Makromolekularen Chemie“, Band II, E. Vollmert Verlag Karlsruhe (1980) 269
- <sup>26</sup> M. Antonietti, ANGEW. CHEM. **100(12)** (1988) 1813
- <sup>27</sup> US 4 242 384
- <sup>28</sup> R.H. Pelton, P. Chibante, COLLOIDS SURFACES **20** (1986) 498
- <sup>29</sup> W. McPhee, K.C. Tam, R.H. Pelton, J. COLLOID INTERFACE SCI. **156** (1993) 24
- <sup>30</sup> J. Ulbricht; „Grundlagen der Synthese von Polymeren“, Hüthig & Wepf Verlag Basel-Heidelberg-New York (1992) 91
- <sup>31</sup> M. Murray, D. Charlesworth, L. Swires, P. Riby, L. Cook, B. Chowdhry, M. Snowden, J. CHEM. FARADAY TRANS. **90(13)** (1994) 1999
- <sup>32</sup> H. Kawaguchi, K. Fugimoto, M. Saito, T. Kawasaki, Y. Urakami, POLYM. INT. **30** (1993) 225
- <sup>33</sup> P. Lang, W. Burchard, M.S. Wolfe, H.J. Spinelli, L. Page, MACROMOLECULES **24** (1991) 1306
- <sup>34</sup> K.S. Kim, S.H. Cho, Y.J. Kim, POLYMER **25** (1993) 847
- <sup>35</sup> M.S. Wolfe, PROGR. ORG. COAT. **20** (1992) 487
- <sup>36</sup> L.H. Cragg, J.H. Manson, J. POLYM. SCI. **9** (1952) 265
- <sup>37</sup> E.G. Bobalek, E.R. Moore, S.S. Levy, C.C. Lee, J. APPL. POLYM. SCI. **8** (1964) 625
- <sup>38</sup> D.H. Solomon, J.J. Hopwood, J. APPL. POLYM. SCI. **10** (1966) 1893
- <sup>39</sup> H. Sakamoto, K. Tobinaga, Y. Tsuschiya, FARBE UND LACK **95** (1989) 863
- <sup>40</sup> Nippon Paint Co. Ltd., Osaka, FARBE UND LACK **97** (1991) 327
- <sup>41</sup> EP 80301530
- <sup>42</sup> anonym., Nachrichten aus Chemie und Technik **42(1)** (1994) 32
- <sup>43</sup> „Lackiersysteme mit Zukunft“, Moderne Industrie Publikationsgesellschaft, München, Oktober (1976) S.6
- <sup>44</sup> ICI, GB 1,364,244 und Ger. Pat. 2,152,515
- <sup>45</sup> ICI, GB 2,012,782
- <sup>46</sup> ICI, BP 1,594,123
- <sup>47</sup> U. Seitz, FARBE UND LACK **94** (1988) 951
- <sup>48</sup> U. Seitz, FARBE UND LACK **83** (1977) 537

- 49 N. Sasa, T. Yamaoka, CHEMISTRY OF MATERIALS **5(10)** (1993) 1434-1438
- 50 H. Tobita, Y. Uemura, JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B POLYMER PHYSICS, **34(8)**  
(1996) 1403-1413
- 51 H. Tobita, Y. Yoshihara, JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B POLYMER PHYSICS, **34(8)**  
(1996) 1415-1422
- 52 L. Pille, D.H. Solomon, MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS **195(7)** (1994)  
2477-2489
- 53 R. Yin, B.Z. Jiang, J.B. Li, J. Shen, ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL  
SOCIETY **204(8)** (1992) 109
- 54 W. Burchard, K. Kajiwara, D. Nerger, JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B POLYMER  
PHYSICS **20(2)** (1982) 157-171
- 55 R. Saito, H. Kotsubo, K. Ishizu, EUROPEAN POLYMER JOURNAL **27(10)** (1991) 1153-1159
- 56 R. Saito, K. Ishizu, T. Fukutomi, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE **43(6)** (1991)  
1103-1109
- 57 X.D. Sun, Y.Y. Chiu, L.J. Lee, INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH **36(4)**  
1343-1351
- 58 M. S. Wolfe, ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY **194(7)** (1987)  
85-85
- 59 M. S.Wolfe, C. Scopazzi, JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE **133(1)** (1989)  
265-277
- 60 B. R. Saunders, B. Vincent, JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY FARADAY  
TRANSACTIONS, **92(18)** (1996) 3385- 3389
- 61 X. Wu, R. H. Pelton, A. E. Hamielec, D. R. Woods, W. McPhee, COLLOID AND POLYMER  
SCIENCE **272(4)** (1994) 467-477
- 62 T. Fukutomi, K. Asakawa, N. Kihara, CHEMISTRY LETTERS **8** (1997) 783-784
- 63 R. Saito, S. Yoshida, K. Ishizu, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE **7** (1997) 849-854
- 64 C. Pichot, B. Charleux, M.T. Charreyre, J. Revilla, MACROMOL. SYMP. **88** (1994) 71-87
- 65 D. A. Upson, J. POLYM. SCI, POLYM. SYMP., **72**, (1985), 45-54
- 66 H.Kawaguchi, H. Hoskino, Y. Ohtsuka, J. APPL. POLYM. SCI. **26** (1981) 2015-2019
- 67 H.Kawaguchi, H. Hoskino, H. Amagava, Y. Ohtsuka, J. COLLOID INTERFACE SCI. **97** (1984) 465-  
475
- 68 Y. Ohtsuka, H. Kawaguchi, Y. Sugi, „Emulsion polymers and Emulsion Polymerisation“, Eds.  
D.R. Basset, A.E. Hanilec, ACS SYMP. SER. **145** (1981), 234-237
- 69 K. Kjellquist, J. Rassing, B. Wesselen, J. APPL. POLYM. SCI. **57(11)** (1995) 1381-1390
- 70 U. Seitz, *Habilitationsschrift* (1989) Universität Stuttgart
- 71 S. Magnet, J. Guillot, A. Guyot, C. Pichot, PROGR. ORG. COAT. **20** (1992) 73-79
- 72 B. Charleux, P. Fanget, C. Pichot, MAKROMOL. CHEM. **193** (1992) 205-213
- 73 F. Hoshimo, M. Sakai, H. Kawaguchi, Y. Ohtsuka, POLYM. JOURN. **16(4)** (1982) 383-389
- 74 B. Miksa, S. Slomkowski, COLLOID POLYM. SCI. **273(1)** (1995) 47-52
- 75 T. Basinska, S. Slomkowski, M. Delamar, J. BIOACT. COMPAT. POLYM. **8(3)** (1993) 205-219
- 76 H. Kawaguchi, A. Asai, Y. Ohtsuka, H. Watanabe, H. Handa, NUC. ACIDS RES. **17** (1989) 6229-  
6237
- 77 Y. Inomata, T. Wada, H. Handa, K. Fujimoto, H. Kawaguchi, J. BIOMAT. SCI. **5(7)** (1994) 293-298
- 78 H. Kawaguchi; MACROMOL. SYMP. **101** (1996) 501-508
- 79 C. Pichot, B. Charleux, M.F. Llauro, POLYMER **34** (1993) 4352
- 80 R.H. Pelton, X. Wu, A.E. Hamielec, D.R. Woods, W. McPhee, COLLOID AND POLYMER  
SCIENCE **272(4)** (1994) 467-477
- 81 B. R. Saunders, H. M. Crowther, B. Vincent, MACROMOLECULES **30(3)** (1997) 482-487
- 82 P. Lang, W. Burchard, M.S. Wolfe, H.J. Spinelli, L. Page, MACROMOLECULES **24(6)** (1991) .  
1306-1314
- 83 G. H. Ma, T. Fukutomi, MACROMOLECULES **25(7)** (1992) 1870-1875
- 84 N. Kihara, C. Kanno, T. Fukutomi, J. POLYM. SCI. PART A, POLYMER CHEMISTRY **35(8)** (1997)  
1443-1451
- 85 C. Pichot, B. Charleux, M.T. Charreyre, J. Revilla, MACROMOL. SYMP. **88** (1994) 71-87
- 86 K. Tauer, K.H. Göbel, S. Kosmella, J. Neelsen, K. Stähler, PLASTE KAUTSCH. **35(10)** (1988) 373-  
378
- 87 K.Tauer, K.H. Goebel, S. Kosmella, J. neelsen, K. Stähler, Makromol. Chem., MACROMOL.  
SYMP. **31** (1990) 107-121
- 88 K. Tauer, S. Kosmella, POLYM. INT. **30** (1993) 253-258
- 89 R. Walz, B. Böhmer, W. Heitz, MAKROMOL. CHEM. **178** (1977) 25-37

- <sup>90</sup> O. Nuyken, R. Wieder, ADV. POLYM. SCI. **73/74** (1986) 145-198
- <sup>91</sup> O. Nuyken, R. Bayer, W. Billig-Peters, B. Voit, D. Yang, KAUTSCH. GUMMI, KUNSTST. **47(12)** (1994) 903-909
- <sup>92</sup> B.W. Green, B.P. Sheetz, T.D. Filer, J. COLLOID INTERFACE SCI. **32** (1970) 90-95
- <sup>93</sup> J. Guillaume, C. Pichot, J. Guillot, J. POL. SCI., POLYM. CHEM. ED., **28** (1990) 137-142
- <sup>94</sup> M.B. Urquiola, V.L. Dimonie, E.P. Sudol, M.S. El-Aasser, J. POL. SCI. **30** (1992) 2619-2631
- <sup>95</sup> S.L. Tsaur, R.M. Fitch, J. COLLOID INTERFACE SCI. **125(2)** (1987) 405-412
- <sup>96</sup> M.T. Charreyre, P. Boullanger, T. Delair, B. Mandrand, C. Pichot, COLLOID POLYM. SCI. **271** (1993) 668-675
- <sup>97</sup> siehe 16 und 17
- <sup>98</sup> M. Berger, W. Richtering, M. Mühlhaupt, POLYM. BULL. (1994) 521-528
- <sup>99</sup> W. Funke, IND. ENG. CHEM. PROD. RES. DEV. **24** (1985) 343
- <sup>100</sup> J.R.H. Leidheiser, CORROSION **38(7)** (1982) 383
- <sup>101</sup> J.J. Ritter, J. Kruger, „Corrosion Control by Organic Coatings“ (H. Leidheiser ed.), NACE, Houston (1981) 78
- <sup>102</sup> W.F. Bogaerts, K.S. Agema, *Reference Cube Section of the Active Library on Corrosion* (CD-ROM), Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1992)
- <sup>103</sup> J.E. Pietschmann, H. Pfeifer, ALUMINIUM **69(11)** (1993) 1019
- <sup>104</sup> W. H. Slabaugh, W. Dejager, S.E. Hoover, J. PAINT TECHNOL. **44(566)** (1972) 76-83
- <sup>105</sup> M. Heinrich, FARBE UND LACK **100(3)** (1994) 177
- <sup>106</sup> K. Scheck, *Dissertation*, Fakultät 3, Universität Stuttgart (1991)
- <sup>107</sup> H. Haagen, K. Gaszner und K. Scheck, FARBE UND LACK **97(4)** (1991) 306
- <sup>108</sup> H. Haagen, K.-H. Rihm, FARBE UND LACK **96(7)** (1990) 509
- <sup>109</sup> M. Heinrich, K. Gaszner, T. Schuler, FARBE UND LACK **102(1)** (1996) 88
- <sup>110</sup> K. Gaszner, GALVANOTECHNIK **85(5)** (1994) 1485-1489
- <sup>111</sup> R.T. Ruggeri, T.R. Beck, CORROSION **39(11)** (1983) 452
- <sup>112</sup> W. Bosch, *Dissertation*, Fakultät 3, Universität Stuttgart (1991)
- <sup>113</sup> J.E. Pietschmann, H. Pfeifer, ALUMINIUM **70(1/2)** (1994) 82-85
- <sup>114</sup> H. Haagen, K.H. Rihm, FARBE UND LACK **96** (1990) 509-513
- <sup>115</sup> M. van Loo, D.D. Laidermann, R.R. Bruhn, CORROSION; **9** (1953) 277
- <sup>116</sup> G.M. Hoch in R.S. Stehle et al. (eds.) „Localized Corrosion“ NACE Houston, Texas (1974) 134
- <sup>117</sup> F. Tödt, „Korrosion und Korrosionsschutz“ Walter de Gruyter & Co.; (1961) 415
- <sup>118</sup> Hüber u. Speiser „Die Praxis der anodischen Oxidation des Aluminiums“ (3.), Düsseldorf: Aluminium-Verlag GmbH (1977)
- <sup>119</sup> K.P. Müller, METALLOBERFLÄCHE **49/5** (1995) 368
- <sup>120</sup> L. de Riese-Meyer, L. Kintrop, H.D. Speckmann, ALUMINIUM **67(12)** (1991) 1215-1220
- <sup>121</sup> W. Blüthgen, *Diplomarbeit*, UNI Bonn (1967)
- <sup>122</sup> W. Roland, *Vortragsband SURTEC 87* (1987) Berlin
- <sup>123</sup> H.O. Köbber, Dt. Ges. f. Galvano- u. Oberflächentech., Düsseldorf, Berichtsband, DFO, **36** (1998) 41-58
- <sup>124</sup> H. Gehmecker siehe 200
- <sup>125</sup> J. Ruf, „Organischer Metallschutz“ (1993), Vincentz Verlag, Hannover, 258-290
- <sup>126</sup> US566784509/16/1997
- <sup>127</sup> US487467310/17/1989
- <sup>128</sup> US485972108/22/1989
- <sup>129</sup> US464748003/03/1987
- <sup>130</sup> US463783901/20/1987 und US457841903/25/1986
- <sup>131</sup> US456209812/31/1985
- <sup>132</sup> US455430511/19/1985
- <sup>133</sup> US450309903/05/1985 ; US446556208/14/1984 ; US445795607/03/1984 ; US441195010/25/1983; US437305002/08/1983 ; US436619512/28/1982 ; US431894403/09/1982 ; US431398302/02/1982; US424237912/30/1980 ; US422949210/21/1980 ; US421516207/29/1980 ; US419962404/22/1980
- <sup>134</sup> H. Schenk, H. Spoor, M. Marx, PROG. ORG. COAT. **7** (1979) 110
- <sup>135</sup> J. Ruf, „Organischer Metallschutz“ (1993), Vincentz Verlag, Hannover, Kap. 2
- <sup>136</sup> A.S. Fouda, L.H. Madkour, A.A. Elshafei, A.H. Elasklany, MATERIALWISSENSCHAFT UND WERKSTOFFTECHNIK **26(6)** (1995) 342-346
- <sup>137</sup> M. Kliskic, J. Radošević, S. Gudic, JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY **27(8)** (1997) 947-952
- <sup>138</sup> B. Müller, G. Kubitzki, G. Kinet, CORROSION SCIENCE **40(9)** (1998) 1469-1477
- <sup>139</sup> S.S. Mahmoud, G.A. Elmahdy, CORROSION, **53(6)** (1997) 437-439

- <sup>140</sup> E. Khamis, M. Atea, *Corrosion* **50(2)** (1994) 106-112
- <sup>141</sup> G.K. Gomma, M.H. Wahdan, *MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS* **39(3)**:(1995) 209-213
- <sup>142</sup> L. Bazzi, S. Kertit, M. Hamdani, *Corrosion* **51(11)** (1995) 811-817
- <sup>143</sup> N.C. Subramanyam, B.S. Sheshadri, S.M. Mayanna, *CORROSION SCIENCE* **34(4)** (1993) 563-571
- <sup>144</sup> A.E.S. Fouda, H.A. Mostafa, H.M. Abuelnader, *MONATSHFTE FÜR CHEMIE* **120(6-7)** (1989) 501-507
- <sup>145</sup> V.N. Sivasankare-Pillai, J. Thomas, P.S. Harilumar, *INDIAN JOURNAL OF CHEMICAL TECHNOLOGY* **2(2)** (1995) 99-103
- <sup>146</sup> A.M. Elkot, *BULLETTIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE.* **4** 501-504
- <sup>147</sup> B. Müller, *BRITISH CORROSION JOURNAL* **31(4)** (1996) 315-317
- <sup>148</sup> M. Metikos-Hukovik, Z. Grubac, E. Stupnisek-Lisak, *CORROSION* **50(2)** (1994) 146-151
- <sup>149</sup> S.M. Hassan, M.M. Eltagoury, G.E. Bekheit, Y.A. Elewady, *BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE* **2 (1994)** 172-177
- <sup>150</sup> S. Sankarapapavinasam, F. Pushpanaden, M.F. Ahmed, *JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY* **21(7)** (1991) 625-631
- <sup>151</sup> A. K. Mohamed, T.H. Rakha, M. N. H. Moussa, *BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE* **3 (1995)** 375-380,
- <sup>152</sup> A.E.S. Fouda, H.A. Mostafa, H.M. Abuelnader, *MONATSHFTE FÜR CHEMIE* **120(6/7)** (1989) 501-507
- <sup>153</sup> F.I.M. Taha, A.M. Shallaby, K.M. Ibrahim, S.A. Abdelmaksoud, *BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE,* **5 (1996)** 591-594
- <sup>154</sup> A.K. Mohamed, I.M.M. Kenawy, M.N.H. Moussa, *BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE, FRANCE,* Nr. 5, 608-612
- <sup>155</sup> J.D.J. Venables, *VAC. SCI. TECHNOL.* **2(2)** (1984) 793
- <sup>156</sup> P.J. Zanucchi, H.J. Thomas, N. *ELECTROCHEM. SOC.* **135(6)** (1988) 1370
- <sup>157</sup> L.J. Matienzo, D.K. Shaffer, W.C. Mothier, G.D. Davie, *POLYMER MATER., SCI. ENG.* **53** (1985) 592
- <sup>158</sup> Y.I. Kutznezov, L.I. Papara, T.I. Bardasheva, Y.B. Makarrychev, *KORROZ. ZASHCH. NEFTEGAZOV. PROMSTI* **3(6)** (1983)
- <sup>159</sup> B. Müller, K. Franze, *MATERIALS AND CORROSION* **45(8)** (1993) 467-473
- <sup>160</sup> I. Mäge, „*Ultradünne selbstorganisierende Haftsichten für Aluminium*“, TU-Dresden
- <sup>161</sup> M. Khamis, E. Atea, *CORROSION* **50(2)** (1994) 106-112
- <sup>162</sup> A.A. Aksut, G. Bayramoglu, *CORROSION SCIENCE* **36(3)** (1994) 415-422
- <sup>163</sup> B. Müller, M. Müller, I. Löhrke; *FARBE UND LACK* **100(7)** (1994) 528
- <sup>164</sup> Y.I. Kuznetsov, T.I. Bardasheva, *RUSSIAN JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY* **66(5)** 905-908
- <sup>165</sup> B. Müller, S. Kubitzki, *MATERIALS AND CORROSION* **48(11)** (1997) 755-758
- <sup>166</sup> B. Müller, M. Gampper, *WERKSTOFFE UND KORROSION* **45(5)** (1994) 272-277
- <sup>167</sup> E. Khamis, *MATERIALWISSENSCHAFT UND WERKSTOFFTECHNIK* **28(11)** (1997) 543-548
- <sup>168</sup> J. Radošević, M. Kliskic, A.R. Despic, *JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY* **22(7)** (1992) 649-656
- <sup>169</sup> G.P. Shulman, A.J. Bauman, *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **211(3)** (1997) 130
- <sup>170</sup> C. Monticelli, G. Brunoro, A. Frignani, F. Zucchi, *CORROSION SCIENCE* **32(7)** (1991) 693-705
- <sup>171</sup> M.Y. Mourad, E.H. Ibrahim, S.A. Nieroukh, *BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE* **1** (1994) 20-25
- <sup>172</sup> A.S. Fouda, *BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE, FRANCE.* **3** (1992) 301-303
- <sup>173</sup> A.K Mohamed, G.E. Bekheit, A.S. Fouda, *POLISH JOURNAL OF CHEMISTRY* **70(8)** (1996) 1043-1052
- <sup>174</sup> S.V. Lomakina, T.S. Shatova, L.P. Kazansky, *CORROSION SCIENCE* **36(9)** (1994) 1645
- <sup>175</sup> T. Sugama, J.R. Fair, A.P. Reed, *JOURNAL OF COATINGS TECHNOLOGY* **65(826)** (1993) 27-36
- <sup>176</sup> R.C. Hartlein, C. R. Olsen, *Ger. Offen.*, (1971)
- <sup>177</sup> M. Kishimoto, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, (1989)
- <sup>178</sup> Y. Shindo, T. Shimazu, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* (1990)
- <sup>179</sup> T. Yamada, Y. Oshibe, H. Omura, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* (1990)
- <sup>180</sup> W-D. Kaiser, A. Rudolf, B. Walther, *FARBE UND LACK* **101(3)** (1995) 285
- <sup>181</sup> O.D. Hennemann, G. Krüger, Bundesministerium f. Bildung, Wiss., Forsch. u. Technol. (BMBF) Bericht Nr. 18 (1997) Seite 1-70
- <sup>182</sup> P. Walker, *J. COATINGS TECHNOL.* **52(670)** (1980) 50
- <sup>183</sup> T. Sugama, *MATERIALS LETTERS* **25(5/6)** (1996) 291-299

- 184 T. Sugama, J.E. Duvall, THIN SOLID FILMS **289(1/2)** (1997) 39-48
- 185 K.G. Solymos, B. Varhegyi, E. Kalman, F.H. Karman, M. Gal, P. Hencsei, L. Bihatsi, CORROSION SCIENCE **35(5/8)** (1993) 1455-1462
- 186 Y. Iriyama, T. Ihara, M. Kiboku, THIN SOLID FILMS **287(1/2)** (1997) 169-173
- 187 B. Müller, M. Kurfess, MATERIALS AND CORROSION **44(9)** (1993) 373-378
- 188 A.A. El Horary, R.M. Saleh, Konferenz Einzelbericht: Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion, Barcelona, July (1993), Institute of Materials Book **556, 2** (1993) 911-915
- 189 S. A. Seliman, M.Y. Mourad, INDIAN JOURNAL OF TECHNOLOGY **31(2)** (1993) 79-83
- 190 T. Sugama, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE **32(15)** (1997) 3995-4003
- 191 B. Müller, A. Holland, MATERIALS AND CORROSION **48(2)** (1997) 95-100
- 192 S.J. Lenhart, Y.D. Blum, R.M. Laine, CORROSION **45(6)** (1989) 503-506
- 193 K. Glaser, W. Streit, R. Fikentscher, G. Gotsman, *Ger. Offen.*, (1979)
- 194 R. Racicot, R. Brown, S.C. Yang, SYNTHETIC METALS **85(1/3)** (1997) 1263-1264
- 195 Schauer-T., Aluminium-Anwendungen. Dt. Ges. f. Galvano- u. Oberflächentech., Düsseldorf Berichtsband **36(1998)** 23-33
- 196 B. Wessling, JOURNAL FÜR OBERFLÄCHENTECHNIK **37(6)** (1997) 18-20
- 197 P. Zarras, J.D. Stengersmith, M.H. Miles, ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY **213(4)** (1997) 354
- 198 J. Kresse, W.A. Roland, Dt. Ges. f. Galvano- u. Oberflächentech., Düsseldorf, Berichtsband, DFO, **36** (1998) 5-14
- 199 EP 9401600 und WO 9428193
- 200 H. Gehmecker, Dt. Ges. f. Galvano- u. Oberflächentech., Düsseldorf, **36** (1998) 15-20
- 201 P.D. Deck, M. Moon, R.J. Sujdak, PROGRESS IN ORGANIC COATINGS **34(1/4)** (1998) 39-48
- 202 T. Herrmann, JOURNAL FÜR OBERFLÄCHENTECHNIK **38(2)** (1998) 48-50
- 203 WO 9412687
- 204 WO 9401501
- 205 EP 0565346
- 206 EP 0533823 und WO 9119828
- 207 WO 9015852
- 208 EP 0357219
- 209 EP 0534120
- 210 A. Seidel, METALLOBERFLÄCHE **50(4)** (1996) 248-250, 252
- 211 T. John-Schillings, JOURNAL FÜR OBERFLÄCHENTECHNIK **38(8)** (1998) 36-38
- 212 anonym., METALLOBERFLÄCHE **52(4)** (1998) 248-249
- 213 J. Kresse; T. Körner, JOURNAL FÜR OBERFLÄCHENTECHNIK **36(11)** (1996) 54-56, 58
- 214 Artikel, ALUMINIUM PRAXIS **4** (1997) 20
- 215 A.S. Jandel, METALLOBERFLÄCHE **51(10)** (1997) 777
- 216 US 4213886
- 217 US-A 5059258
- 218 EP 0617146
- 219 WO 9314237
- 220 C. Oehr, B. Schindler, SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY **98(1/3)** (1998) 848-850
- 221 W.A. Roland, PCE Powder Coating Europe 98, Powder Coating-The Economical Solution, Congress Papers, Amsterdam, (1998) 329, 331-357
- 222 B. Bergk, A. Bix, OBERFLÄCHENTECHNIK **97(14)** (1997) 119, 121-130
- 223 J. Bibber, METAL FINISHING **96(4)** (1998) 28-31
- 224 R. Broad, J. French, J. Sauer, ADHÄSION-LEBEN & DICHTEN **42(4)** (1998) 31-34
- 225 R. Leerkamp, JOURNAL FÜR OBERFLÄCHENTECHNIK **37(11)** (1997) 32-35
- 226 J. Pietschmann, GALVANOTECHNIK **88(1)** (1997) 156-167
- 227 M. Hamacher, HENKEL-REFERATE **30** (1994) 138-143
- 228 K.H. Zabel, R.B. Boomgaard, G.E. Thompson, S. Turgoose, H.A. Braun, PROGRESS IN ORGANIC COATINGS **34(1/4)** (1998) 236-244
- 229 J. Kron, G. Schottner, K.J. Deichmann, Dt. Ges. f. Galvano- u. Oberflächentech., Düsseldorf, **36** (1998) 35-40
- 230 G.W. Wagner, S. Sepeur, R. Kasemann, H. Schmidt, KEY ENGINEERING MATERIALS **150** (1998) 193-198
- 231 Kadooka, Tsuneo, Eur. Pat. Appl. 22 pp. CODEN: EPXXDW
- 232 N. N. Lebedeva, V. S. Shitov, LAKOKRAS. MATER. IKH PRIMEN. **4** (1980) 62
- 233 P.P. Bruylants, J. Huybrechts, K.S. Kirshenbaum, C.T. Berge, PCT Int. Appl., 11 pp. CODEN: PIXXD2

- 234 D.H. Neale, D. Ellicks, MATER. PERFORM. **37(11)** (1998) 32-38
- 235 D.H. Neale, Tri-Serv. CONF. CORROS., PROC. **2** (1997) 18/1-18/12
- 236 A. Grot, M. Dabrowski, E. Tarantowicz, Z. Kolaczowski, Pol., 3 pp. CODEN: POXXA7
- 237 F.D. Hawker, V.E. Pietryga, R.W. Byrd, U.S., 4 pp. CODEN: USXXAM
- 238 T. P. Korshunova, A.N. Lazovenko, V.A. Ignatov, O.N. Salova, LAKOKRAS. MATER. IKH PRIMEN. **5** (1988) 31-2
- 239 M.F. Mosser, W.J. Fabiny, Eur. Pat. Appl., 13 pp. CODEN: EPXXDW
- 240 K.C. Benton, R.J. Weinert, Jr., U.S., 7 pp. CODEN: USXXAM
- 241 C. Sjoestroem, VTT SYMP., 49 INT. CONF. DURABILITY BUILD. MATER. COMPON., 3RD, Vol. **2** (1984) 277-89
- 242 R.E. Bradley, W.R. Keithler, Ger. Offen., 17 pp., CODEN: GWXXBX
- 243 R. Kurata, A. Takahashi, Japan. Kokai, 4 pp. CODEN: JKXXAF
- 244 T. Ota, Japan. Kokai, 2 pp. CODEN: JKXXAF
- 245 Y. Samejima, A. Ikeda, K. Ishige, A. Omori, O. Naito, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp. CODEN: JKXXAF
- 246 P. W. Uhlianuk, U.S., 6 pp. CODEN: USXXAM
- 247 J.T. Valko, P. Faucher, R.F. Karabin, T.C. Moriarity, V. Eswarakrishnan, E.J. Van Buskirk, G.J. McCollum, R.O. Kollah, PCT Int. Appl., 48 pp. CODEN: PIXXD2
- 248 S. Tanaka, K. Tsujimoto, T. Fukui, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp. CODEN: JKXXAF
- 249 Hattori, Tsutomu; Masui, Hirofumi; Iizuka, Katsuo; Nishigaki, Satoshi; Kitano, Mitsuyoshi; Hirata, Yasuyuki, Eur. Pat. Appl., 13 pp. CODEN: EPXXDW
- 250 B. Matsuda, T. Ueda, Y. Hamada, T. Kuwajima, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp. CODEN: JKXXAF
- 251 DIN 55945 (August 1983)
- 252 A.J. Kinloch, J. MATERIAL SCI. **15** (1980) 2141
- 253 W.C. Wake, POLYMER **19** (1978) 291
- 254 S. Paul, J. COAT. TECHN. **54** (1982) 59
- 255 C. Bischof, A. Bauer, W. Possart, R. Kapelle, R.D. Schulze, ACTA POLYMERICA **40** (1989) 214
- 256 J.R. Evans, D.E. Packham, J. ADHESION **10** (1979) 177
- 257 W. Brockmann, ADHÄSION **22** (1978) 6
- 258 V.V. Arslanov, V.A. Ogarev, PROG. ORG. COAT. **15** (1987) 1
- 259 S.S. Voyutskii, „*Autohesion and Adhesion of High Polymers*“, Interscience, New York, (1963) 138
- 260 R.M. Vasenin, „*Adhesion Fundamentals and Practice*“, Elsevier, London, (1969) 29
- 261 B.V. Deryaguin, V.P. Smilga, „*Adhesion Fundamentals and Practice*“, Mc Laren & Son, London (1969)
- 262 K.M. Fowkes, „*Physicochemical Aspects of Polymer Surface*“, Vol. 2, Plenum Press, New York, (1983) 583
- 263 K.M. Fowkes, „*Adhesion and Adsorption of Polymers*“, Plenum Press, New York, (1980) 43
- 264 K.M. Fowkes, „*Recent Advances in Adhesion*“ Gordon and Breach, New York, (1973) 39
- 265 J.R. Huntsberger, „*Treatise on Adhesion and Adhesives*“, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, (1967) 119
- 266 A.J. Staverman, in Höwink, R. und Salomon, G. (Ed.) „*Adhesion and Adhesives*“, Vol.1, Elsevier, Amsterdam, (1965) 9
- 267 H. Grimley, ASPECTS OF ADHESION **7** (1973) 11
- 268 C. Kemball, in Eley, D.D. (Ed.) „*Adhesion*“, Oxford University Press, London, (1961) 19
- 269 V.A. Ogarev, S.L. Selector, PROG. ORG. COAT. **21** (1992) 135
- 270 M. Gettings, F.S. Baker, A.J. Kinloch, J. APPL. POLYM. SCI. **21** (1977) 2375
- 271 M. Gettings, A.J. Kinloch, J. MATER. SCI. **12** (1977) 2511
- 272 D.J. Ondrus, F.S. Boerio, J. COLLOID INTERFACE SCI. **124** (1988) 349
- 273 W. Funke, FARBE UND LACK **89** (1983) 86
- 274 W. Funke, E. Fischer, FARBE UND LACK **95** (1989) 403
- 275 P de Bruyn, „*The Scientific Basis of Flotation*“, K.J. Ives; Ed.: Martinus Hyhoff Publishers: The Hague; (1984); 111-193
- 276 P. Somasundaran, D.W. Fürstenau, J. PHYS. CHEM. **70** (1966) 90-96
- 277 C. Bellmann, A. Opfermann, H.J. Jacobasch, H.J. Adler, FRESENIUS J. ANAL. CHEM. **358** (1997) 255
- 278 I. Mäge, „*Ultradünne selbstorganisierende Haftsichten für Aluminium*“ Dissertation; TU-Dresden; (1997)
- 279 J.J. Fitzgerald, G. Piedra, B.L. Hawkins, M.F. Davis, G.E. Maciel, J. AM. CHEM. SOC. **37** (1997) 1213
- 280 K. Bohl, G. Rebentisch, CHEM. TECHN. **18** (1966) 496



- 281 J.M. Parera, IND. ENG. CHEM., PROD. RES. DEV. **15** (1976) 234
- 282 K.C. Khulbe, R.S. Mann, J. CATAL. **51** (1978) 364
- 283 V.V. Juscenko, T.V. Antipina, Z. FIZ. CHIM. **10** (1976) 3164
- 284 P.P. Olodovskij, G.A. Ivkovskaja, Z. FIZ. CHIM. **48** (1985) 467
- 285 S. Affrossmann, S.M. McDonald, LANGMUIER **12** (1996) 2090-2095
- 286 M.H. Chen, K. Furusawa in O. Anthony, R. Zana, LANGMUIER **12** (1996) 1967-1975
- 287 G. Von Wnek, J. Gidaspow, W. Wasan, J. COLLOID INTERFACE SCI. **124** (1988) 284
- 288 I. Rajagopalan, Y. Chu, LANGMUIER **12** (1996) 1761
- 289 C. Matijevic, H. Kuo, G. Kolny, LANGMUIR **10** (1994) 4218
- 290 J-P. Hsu, Y-C. Kuos, LANGMUIR **13** (1997) 4372
- 291 K. Bauckhage, CHEM. ING. TECHN. **65** (1993) 1200
- 292 D.J. Shaw, „*Introduction to colloid and surface chemistry*“, (1966), Butterworths & Co., London
- 293 K.F. Arndt, G. Müller, „*Polymercharakterisierung*“, (Carl Hanser Verlag, München, Wien, (1996) 183
- 294 R.H. Müller, „*Polydispersität und elektrophoretische Beweglichkeit hochdispenser Systeme*“, Dissertation, (1983), Christian-Albrechts-Universität, Kiel
- 295 S.W. Provencher, „*Photon-Correlation-Techniques in Fluid Mechanics*“ Hrsg. E.O. Schulz, Springer Verlag (1983)
- 296 W.F. Espenschied, M. Kerker, J. PHYS. CHEM. **68** (1964) 3093
- 297 M. Kerker, „*The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation*“, Academic Press New York, (1969)
- 298 T.P. Wallace, J.P. Krathovil, POLYM. PREPRINTS **10(1)** (1969) 343
- 299 L. Dulog, T. Schauer, PROG. ORG. COAT. **28** (1996) 25-31
- 300 L. Reimer, P. Pfefferkorn, „*Rasterelektronenmikroskopie*“ (1977) Springer Verlag
- 301 Bethe; Heydenreich; „*Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*“ (1982) Berlin: Springer
- 302 Frisch; Klempner; Patsis; „*Polyelectrolytes*“, (1976) Westport: Technomic
- 303 Molyneux; „*Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior*“ (1984) Bd.2; Boca Raton: CRC Press
- 304 M. Osterhold, FARBE UND LACK **101(8)** (1995) 683
- 305 G. Sauerbrey, Z. PHYS. **155**; (1955); 206
- 306 A. Bund, Dissertation ; „*Die Quarzmikrowaage in Rheologie und Elektrochemie: Fortschritte in der Signalauswertung durch Netzwerkanalyse*“, (1999), Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität des Saarlandes
- 307 K. Gaszner, H. Haagen, M. Heinrich, FARBE UND LACK **100(3)** (1994) 177
- 308 F. Cramer; ANGEW. CHEM. **72** (1960) 236
- 309 R.B. Fox, W.J. Bailey, J. ORG. CHEM. **26** (1961) 2542.
- 310 S. Voronov, V. Tokarev, G. Petrovska, Heterofunctional Polyperoxides Theoretical Basis of their Synthesis and Application in Compounds, State University LVISVSKA POLYTECHNICA (1994)
- 311 K. Inaishi, T. Nakaya, M. Imoto, MAKROMOL. CHEM. **176** (1975) 2473-2478
- 312 S. Nakai, T. Nakaya, M. Imoto, MAKROMOL. CHEM. **178** (1977), 2963-2967
- 313 L.C. Thomas, R.A. Chittenden, SPECTROCHIM. ACTA **26A** (1970) 781
- 314 H. Ando, M. Nakahara, M. Yamamoto, K. Itoh, LANGMUIR **12** (1996) 6399-6403
- 315 T.R. Manley, C.G. Martin, C.G.; SPECTROCHIM. ACTA **32A** (1976) 357
- 316 H. Senff (AK Richtering) „*ESEM und AFM zur Untersuchung der Filmbildung von Polymerdispersionen*“, Dissertation, (1996)
- 317 P. T. Elliot, Wylie H. Wetzel, Lin-Lin Xing, and J. Edward Glass, „*Technology for Waterborn Coatings*“, ACS Symposium series 663, Chapter 4, S. 57
- 318 M. Ballauf, N. Dingenouts, Poster: Frühjahrstagung der DPG Münster 1997, Kolloide und Polyelektrolyte
- 319 A.M. Donald, H. Chaobin, LANGMUIR **12** (1996) 6250-6256
- 320 R.A.B. Bannard u. Mitarb., CANAD. J. CHEM. **31** (1953) 976

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1996 bis März 2000 am Institut für Makromolekulare Chemie und Textilchemie der Technischen Universität in Dresden unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Hans-Jürgen Adler angefertigt.

## **Erklärung**

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dresden, den 07. April 2000

